CI CONV

ENCICLOPEDIA DE CHIMIE

Elaborată sub coordonarea

Acad. dr. ing. ELENA CEAUȘESCU

vol. 3

Ci-Conv

Editura Științifică și Enciclopedică
București, 1986

COLECTIVUL DE REDACȚIE

acad. prof. Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu ; acad. prof. Cr. Simionescu ; chim. Maria Ionescu ; dr. Viorica Dobrescu ; ing. G. Musca ; prof. A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R. S. România ; prof. Gh. Marcu ; prof. I. Haiduc, prof. V. Sahini, membru corespondent al Academiei R. S. România ; prof. L. Oniciu ; prof. C. Luca ; prof. I. Zîrnă ; prof. R. Mihail ; dr. Felicia Stoenescu ; dr. Georgeta Popescu ; dr. T. Volintiru ; prof. Rodica Vîlcu ; prof. D. Săndulescu ; dr. Rodica Stoica ; conf. F. Badea ; dr. I. Gălățeanu ; dr. C. Stoicescu ; conf. S. Roșca ; dr. Gr. Pop ; dr. R. Giurcă ; prof. Maria Brezeanu ; prof. L. Floru ; prof. S. Mager ; dr. F. Hodoșan ; ing. C. Robu ; conf. Fr. Barca ; conf. Cornelia Panaitescu ; conf. M. Banciu ; prof. B. Hlevca ; conf. I. Mândru ; prof. Tatiana Oncescu ; prof. E. Segall ; dr. Gh. Ivan ; dr. Ecaterina Nichiforescu ; dr. M. Simionovici ; prof. E. Chifu ; prof. V. Fărcășan ; ing. Cr. Teodorescu ; conf. M. Gheorghiu ; dr. I. Diaconescu, ing. Gh. A. Rădulescu ; dr. Gh. Hubca ; ing. Georgeta Andrei ; dr. R. Bordeianu ; ing. Georgeta Grozeanu ; conf. J. Păun ; ing. Anca Penu ; ing. A. M. Petrescu ; dr. Delia Iacob ; ing. Carmen Zgăvârdici ; ing. D. T. Constantinescu

Tehnoredactor
ȘTEFANIA MIHAI

CIAN, $(CN)_2$, masa mol. 52,04, gaz incolor, cu miros de migdale amare, lacrimogen și foarte toxic, care se lichefiază la — 21,17°C (cînd are *d* 2,31) și se solidifică la — 27,9°C. Densitatea vaporilor corespunde moleculelor de tip $(CN)_2$. Structura moleculei este liniară, cu atomii de carbon hibridizați *sp* și legați covalent : N≡C—C≡N :, avînd lungimea legăturilor C—C de 0,143 nm și C≡N de 0,116 nm. Ea corespunde unei rezonanțe între mai multe forme limită :

$$:\ddot{N}\equiv C-C\equiv N: \leftrightarrow :\ddot{\ddot{N}}=C=C=\overset{+}{N}: \leftrightarrow :\overset{+}{N}=C=C=\ddot{\ddot{N}}:$$

Obținere. C. se prepară prin :

— sinteză direct din elemente, formînd un arc electric între electrozi de grafit, în atmosferă de azot :

$$2\ C + N_2 \rightleftharpoons (CN)_2;\quad \Delta H = 299{,}15\ kJ \cdot mol^{-1};$$

reacție puternic endotermă, fapt ce explică formarea și stabilitatea la temperaturi înalte ;

— descompunerea termică a $Hg(CN)_2$ sau tratarea acesteia cu $HgCl_2$:

$$Hg(CN)_2 \xrightarrow{\text{încălzire}} (CN)_2 + Hg$$

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \rightarrow (CN)_2 + Hg_2Cl_2$$

— reacția dintre $CuSO_4$ și KCN în soluții apoase, la 60°C :

$$2\ CuSO_4 + 4\ KCN \rightarrow (CN)_2 + Cu_2(CN)_2 + 2\ K_2SO_4$$

— tratarea cianurii de cupru (I) cu soluții apoase de clorură de fier (III) :

$$Cu_2(CN)_2 + 2\ FeCl_3 \rightarrow (CN)_2 + 2\ CuCl + 2\ FeCl_2$$

— reacția dintre cianurile alcaline cu $HgCl_2$ sau PCl_5 :

$$2\ NaCN + 2\ HgCl_2 \rightarrow (CN)_2 + Hg_2Cl_2 + 2\ NaCl$$

$$2\ KCN + PCl_5 \rightarrow (CN)_2 + PCl_3 + 2\ KCl$$

Fiind un compus endoterm, prezintă stabilitate pînă la temperaturi înalte, cînd disociază în elemente :

$$(CN)_2 \rightleftharpoons 2\ C + N_2;\ \Delta H = -627{,}59\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Din cauza inerției legăturilor din moleculă, deși are căldură de formare mare, pozitivă, nu se descompune exploziv în elemente. În aer arde cu flacără roz-purpurie, tivită cu albastru, din cauza arderii oxidului de carbon, iar în amestec cu oxigenul detonează :

$$(CN)_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 2\ CO$$

Prin încălzire la temperaturi cuprinse între 300 și 500°C, polimerizează trecînd în *paracian*, $(CN)_n$, cu structură în bandă (fig. 1) ; substanță amorfă, neagră, insolubilă în apă. Din punct de vedere chimic se comportă asemănător halogeniilor, situîndu-se între clor și brom, fiind un pseudohalogen. În reacția de hidroliză cu baze, se comportă ca anhidridă mixtă a acizilor cianic și cianhidric :

$$(CN)_2 + 2\ KOH \rightleftharpoons KOCN + KCN + H_2O$$

Sin. *Dician, Cianogen.*

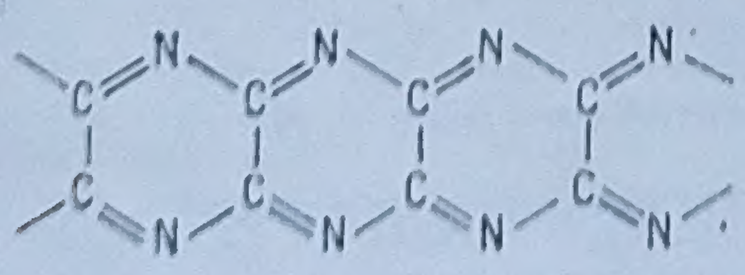


Fig. 1. Structura paracianului.

Bibl. : Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

CIANAMIDĂ, H_2N-CN, masa mol. 52,026, corp solid cristalin, p.t. 40°C, p.f. 143... 144°C, cu moment de dipol 4,52 D în dioxan. Se obține prin sinteză din cianamidă de calciu și acid azotic sau sulfuric, ori încălzind tioureea cu HgO sau PbO. De exemplu :

$$CaCN_2 + H_2SO_4 = H_2N-CN + CaSO_4$$

$$(H_2N)_2CS + PbO = H_2N-CN + PbS + H_2O$$

Sub 60°C și la un *p*H 7,07, e. hidrolizează cu apa trecînd în uree, precum și cu acizii și bazele, datorită caracterului său amfoter :

$$HN=C=NH \rightleftharpoons N\equiv C-NH_2$$

Hidrogenul născînd o transformă în melamină și amoniac, cu hidrogenul sulfurat și sulfura de amoniu formează tiouree, iar cu amoniacul guanidină. Prin condensarea e. se obține *dicianamida*, $C_2H_4N_4$, sau *tricianamida (melamina)*, $C_3H_6N_6$. Industrial, melamina se sintetizează prin încălzirea e. sub presiune în prezența amoniacului gazos sau lichid. *V. Melamină*

CIANAMIDĂ DE CALCIU, $CaCN_2$, sare de calciu a cianamidei NH_2CN, substanță cristalină romboedrică, incoloră sau albă în stare pură, masa mol. 80,11, p.t. 1190°C ; conține 18—23% azot. Produsul tehnic se prezintă sub formă de praf sau granule, de culoare cenușiu-închis, datorită carbonului care rămîne de la fabricare. Este greu solubilă în solvenți, dar hidrolizabilă în apă, cu degajare de amoniac :

$$CaCN_2 + 3\ H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3$$

Încălzită în atmosferă de hidrogen molecular se transformă în acid cianhidric, iar prin topire cu cărbune și cloruri alcaline, în cianurile corespunzătoare :

$$CaCN_2 + 2\ H_2 \overset{600°C}{\rightleftharpoons} HCN + Ca + NH_3$$

$$CaCN_2 + C + 2\ NaCl \rightarrow 2\ NaCN + CaCl_2$$

Obținerea **c. de c.** se bazează pe reacția dintre azot, în stare gazoasă, și carbura de calciu, fin măcinată, la temperatura de 1000...1100°C:

$$CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$$

Pentru scăderea temperaturii de azotare i se adaugă fluorină sau clorură de calciu. Aceasta din urmă are însă dezavantajul că îi conferă o anumită higroscopicitate. Fabricarea **c. de c.** se face în cuptoare periodice sau cu acțiune continuă. Cel mai răspîndit este procedeul periodic (fig. 1) care utilizează

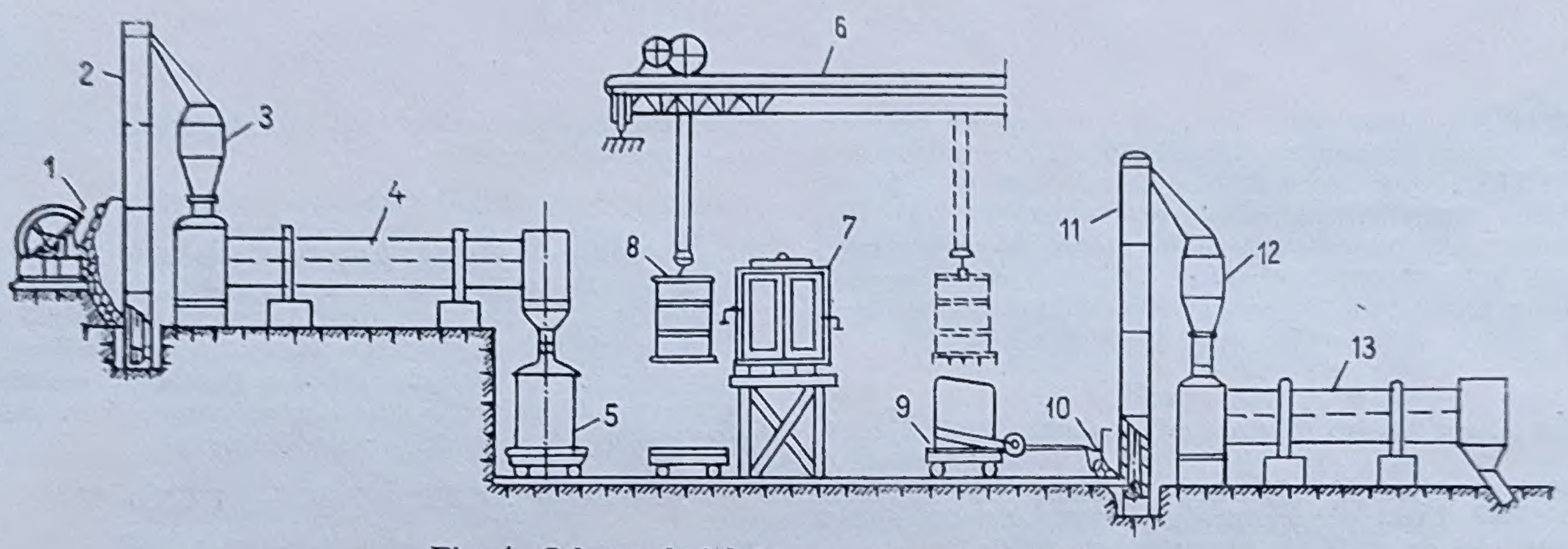


Fig. 1. Schema de fabricare a cianamidei de calciu:
1 și *10* — concasoare; *2* și *11* — elevatoare; *3* și *12* — buncăre; *4* și *13* — mori tubulare; *5* — instalații pentru încărcarea retortelor; *6* — pod rulant; *7* — cuptor de cianamidă; *8* — retortă; *9* — vagonet de răsturnare.

cuptoare cu retorte. Șarja, formată din carbură de calciu și adaos de fluorină, măcinată și cîntărită, se încarcă într-o retortă așezată în cuptorul de cianamidă. Cuptorul cu retortă, care acționează periodic (fig. 2), este format dintr-o manta cilindrică de oțel căptușită cu cărămizi de șamotă; spațiul

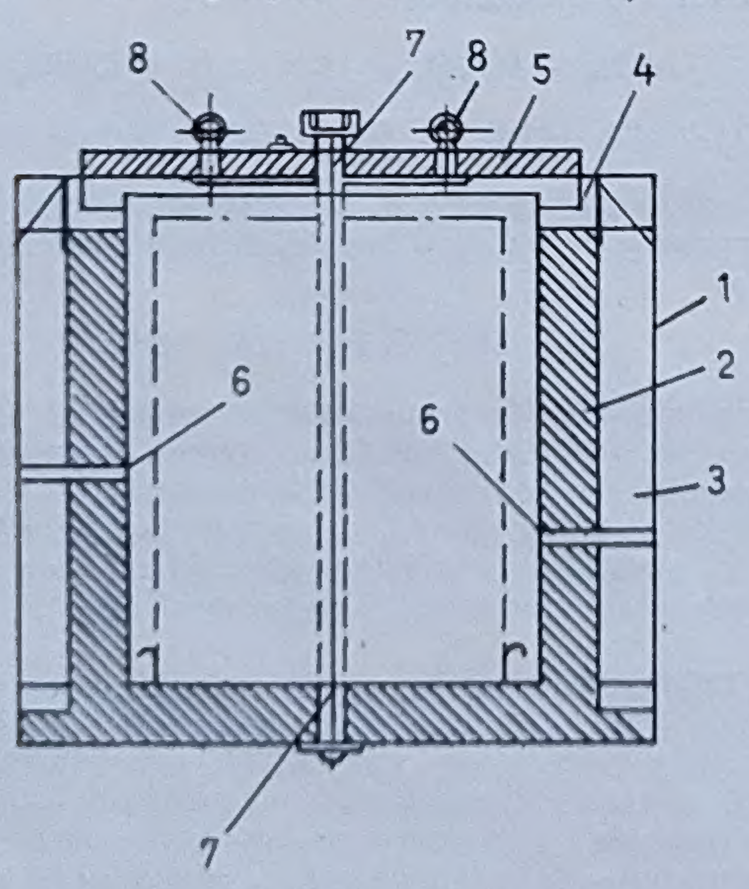


Fig. 2. Cuptor cu retortă:
1 — manta de oțel; 2 — cărămidă de șamotă; 3 — strat izolator de căldură; 4 — închizător de nisip; 5 — capacul cuptorului; 6 — intrarea azotului; 7 — gură pentru instalarea electrodul de încălzire; 8 — balamale pentru ridicarea capacului cuptorului.

dintre manta și căptușeală se umple cu un material electroizolator. Printr-o țeavă laterală se introduce azotul în cuptor. De regulă aceste cuptoare au o capacitate mică (1 — 2 t) și un regim de lucru de 70 — 90 V și 75 A. Cuptorul este prevăzut cu un electrod de încălzire, iar la partea superioară are un capac cu închizător de nisip și o țeavă de evacuare a gazelor. După instalarea în cuptor, retorta cu șarja se încălzește, pentru declanșarea reacției de azotare a carburii de calciu. Se întrerupe apoi curentul, deoarece temperatura necesară este dată de căldura degajată în timpul reacției. Se întrerupe introducerea azotului, se scoate capacul cuptorului, se lasă să se răcească cuptorul și apoi se scoate blocul de **c. de c.** și se trimite spre secția de răcire, într-o clădire răcoroasă cu ventilație bună. Blocurile de **c. de c.** se fărîmițează într-un concasor, după care se macină într-o moară. Durata unui ciclu de funcționare a cuptorului este de 42 — 47 h, iar randamentul de transformare a carburii de calciu în **c. de c.** este de 83 — 89%. Pentru obținerea unei tone de **c. de c.** cu 18% azot, se consumă 0,7 t carbură de calciu, 0,02 t fluorină, 460 m^3 azot și 80 kWh energie electrică.

Deoarece praful de **c. de c.** produs în timpul fabricării are o acțiune vătămătoare asupra organismului uman, se iau măsuri de protecție (haine de protecție, măști, ochelari, întreținerea în stare bună a ventilației etc.). Pentru evitarea exploziei, ce poate avea loc datorită impurităților de carbură de calciu care cu umiditatea generează acetilenă, toate operațiile procesului de producție se execută în curent de gaz inert (azot). **C. de c.** se ambalează în saci de hîrtie pentru a evita pierderile și pulverizarea produsului. În țara noastră **c. de c.** se fabrică la Combinatul Chimic Tîrnăveni.

C. de c. se utilizează ca îngrășămînt, erbicid sau defoliant. În sol se hidrolizează și dă o serie de compuși intermediari din care unii pot avea acțiune toxică (mai sensibile fiind ridichiile, inul, tomatele). Se mai folosește și ca produs inițial la sinteza multor compuși organici complecși, compuși cianici, mase plastice, rășini sintetice, lacuri etc.

Bibl.: Egorov, A. P., Sereșevschi, A. I., Smanencov, I. V., *Curs de tehnologia substanțelor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Davidescu, D., Calancea, I., Davidescu, V., Lixandru, Gh., Tărdea, C., *Agrochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

CIANAMIDĂ DE PLUMB v. **PLUMB**

CIANAȚI METALICI v. **OXICIANAȚI**

CIANAȚI ORGANICI, derivați *O*-substituiți ai acidului cianic, numiți și esteri ai acidului cianic, având formula

Obținerea **c. de c.** se bazează pe reacția dintre azot, în stare gazoasă, și carbura de calciu, fin măcinată, la temperatura de 1000...1100°C:

$$CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C$$

Pentru scăderea temperaturii de azotare i se adaugă fluorină sau clorură de calciu. Aceasta din urmă are însă dezavantajul că îi conferă o anumită higroscopicitate. Fabricarea **c. de c.** se face în cuptoare periodice sau cu acțiune continuă. Cel mai răspîndit este procedeul periodic (fig. 1) care utilizează

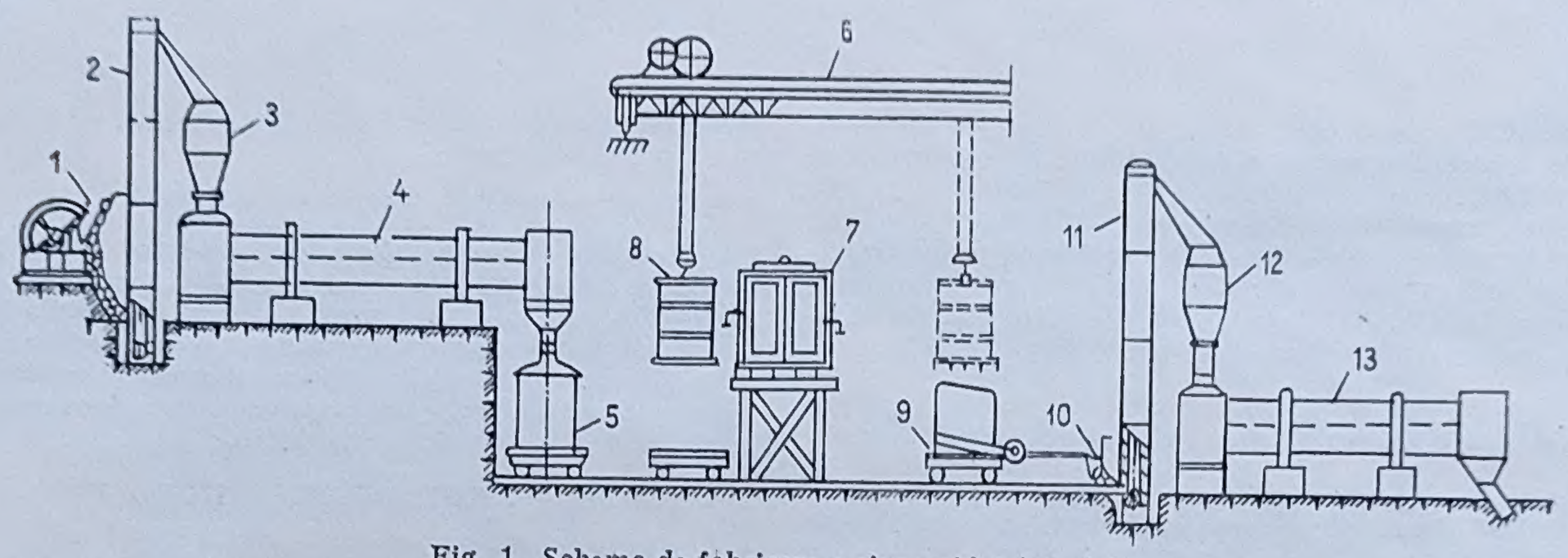


Fig. 1. Schema de fabricare a cianamidei de calciu:
1 și *10* — concasoare; *2* și *11* — elevatoare; *3* și *12* — buncăre; *4* și *13* — mori tubulare; *5* — instalații pentru încărcarea retortelor; *6* — pod rulant; *7* — cuptor de cianamidă; *8* — retortă; *9* — vagonet de răsturnare.

cuptoare cu retorte. Șarja, formată din carbură de calciu și adaos de fluorină, măcinată și cîntărită, se încarcă într-o retortă așezată în cuptorul de cianamidă. Cuptorul cu retortă, care acționează periodic (fig. 2), este format dintr-o manta cilindrică de oțel căptușită cu cărămizi de șamotă; spațiul

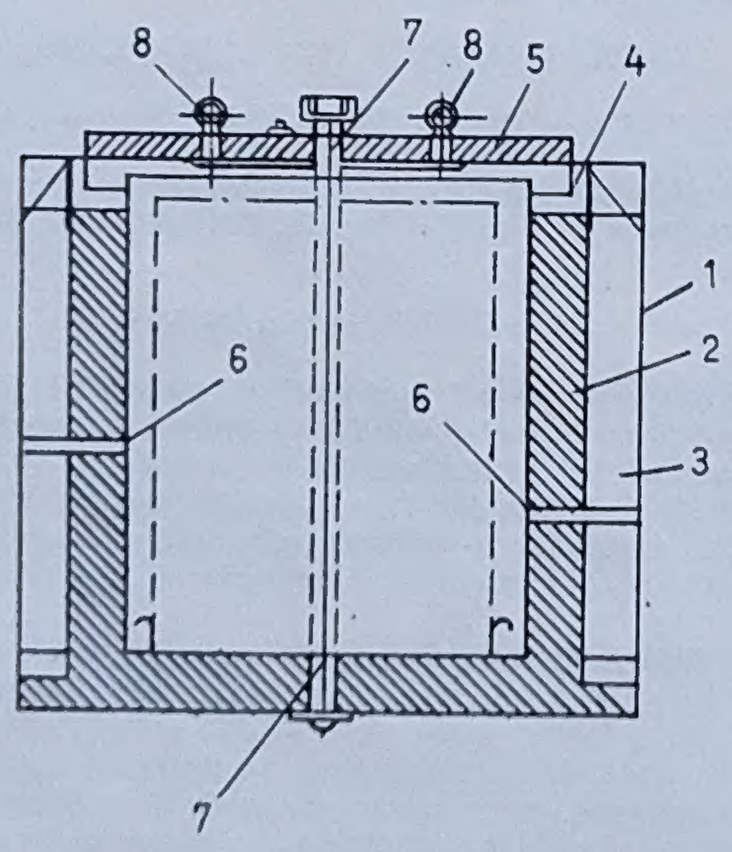


Fig. 2. Cuptor cu retortă:
1 — manta de oțel; 2 — cărămidă de șamotă; 3 — strat izolator de căldură; 4 — închizător de nisip; 5 — capacul cuptorului; 6 — intrarea azotului; 7 — gură pentru instalarea electrodul de încălzire; 8 — balamale pentru ridicarea capacului cuptorului.

dintre manta și căptușeală se umple cu un material electroizolator. Printr-o țeavă laterală se introduce azotul în cuptor. De regulă aceste cuptoare au o capacitate mică (1 — 2 t) și un regim de lucru de 70 — 90 V și 75 A. Cuptorul este prevăzut cu un electrod de încălzire, iar la partea superioară are un capac cu închizător de nisip și o țeavă de evacuare a gazelor. După instalarea în cuptor, retorta cu șarja se încălzește, pentru declanșarea reacției de azotare a carburii de calciu. Se întrerupe apoi curentul, deoarece temperatura necesară este dată de căldura degajată în timpul reacției. Se întrerupe introducerea azotului, se scoate capacul cuptorului, se lasă să se răcească cuptorul și apoi se scoate blocul de **c. de c.** și se trimite spre secția de răcire, într-o clădire răcoroasă cu ventilație bună. Blocurile de **c. de c.** se fărîmițează într-un concasor, după care se macină într-o moară. Durata unui ciclu de funcționare a cuptorului este de 42 — 47 h, iar randamentul de transformare a carburii de calciu în **c. de c.** este de 83 — 89%. Pentru obținerea unei tone de **c. de c.** cu 18% azot, se consumă 0,7 t carbură de calciu, 0,02 t fluorină, 460 m^3 azot și 80 kWh energie electrică.

Deoarece praful de **c. de c.** produs în timpul fabricării are o acțiune vătămătoare asupra organismului uman, se iau măsuri de protecție (haine de protecție, măști, ochelari, întreținerea în stare bună a ventilației etc.). Pentru evitarea exploziei, ce poate avea loc datorită impurităților de carbură de calciu care cu umiditatea generează acetilenă, toate operațiile procesului de producție se execută în curent de gaz inert (azot). **C. de c.** se ambalează în saci de hîrtie pentru a evita pierderile și pulverizarea produsului. În țara noastră **c. de c.** se fabrică la Combinatul Chimic Tîrnăveni.

C. de c. se utilizează ca îngrășămînt, erbicid sau defoliant. În sol se hidrolizează și dă o serie de compuși intermediari din care unii pot avea acțiune toxică (mai sensibile fiind ridichiile, inul, tomatele). Se mai folosește și ca produs inițial la sinteza multor compuși organici complecși, compuși cianici, mase plastice, rășini sintetice, lacuri etc.

Bibl.: Egorov, A. P., Sereșevschi, A. I., Smanencov, I. V., *Curs de tehnologia substanțelor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1952 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Davidescu, D., Calancea, L., Davidescu, V., Lixandru, Gh., Tărdea, C., *Agrochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

CIANAMIDĂ DE PLUMB v. PLUMB

CIANAȚI METALICI v. OXICIANAȚI

CIANAȚI ORGANICI, derivați *O*-substituiți ai acidului cianic, numiți și esteri ai acidului cianic, având formula

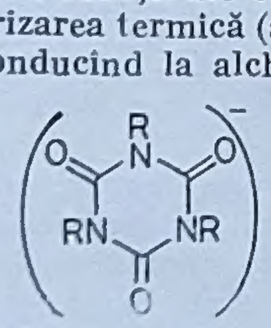
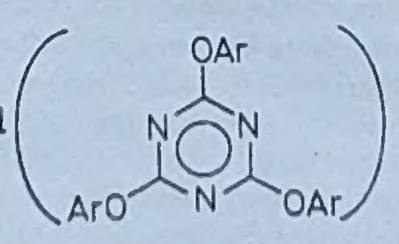
generală ROCN. Se clasifică în **c.** de alchil (R = alchil) și **c.** de aril (R = aril). După numărul grupelor —OCN existente în moleculă, se disting monocianați, dicianați ș.a.m.d.

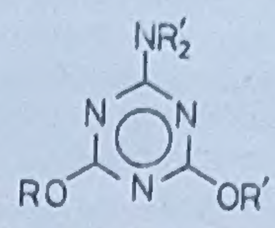
Proprietăți fizice. În funcție de natura radicalului R, **c.** sînt substanțe lichide sau solide; de exemplu: C_6H_5OCN — $p.f_{16\ mm}$ 82...83°C (n_D^{20} 1,5088); $CH_3(CH_2)_4OCN$ — $p.f_{0,4\ mm}$ 30°C; Cl_2CH-CH_2OCN — $p.f_{1mm}$ 45 ... 48°C; *p*-$CH_3-C_6H_4-OCN$ — $p.f_{10\ mm}$ 90...91°C; α-naftilcianat — $p.f_{11\ mm}$ 161°C și p.t 36°C; β-naftilcianat — $p.f_{1,5\ mm}$ 131°C; *m*-fenilendicianat — p.t 82°C; *p*-fenilendicianat — p.t 115... 116°C. **C.** sînt de obicei insolubili în apă, dar sînt solubili în solvenți organici ca: clorură de metilen, cloroform, eter. Restul OCN are o structură plană. Studiile de raze X sînt în acord cu o oarecare conjugare a moleculei în sensul formulelor:

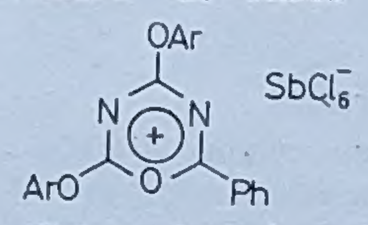
$$R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-C\equiv N: \leftrightarrow R-\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{O}}=C=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}^{-}.$$

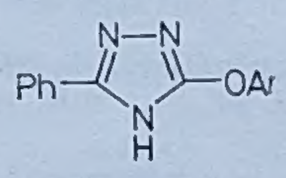
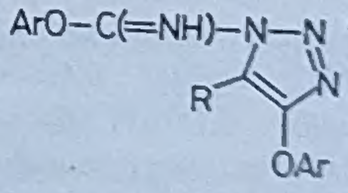
Moleculele **c.** indică polaritate, grupa OCN fiind polul negativ; de exemplu cianatul de fenil are momentul de dipol $\mu = 3{,}93$ D. În spectrele IR cianații prezintă vibrația de valență a grupei C≡N la 2 200 — 2 300 cm^{-1}, iar cea a grupei C—O—C(R) la 1050 — 1250 cm^{-1}. În spectrele UV **c.** nu prezintă absorbții importante; **c.** de aril indică maxime la 214—224 nm ($\lg \varepsilon \cong 3{,}6 - 4$) și 256 — 276 nm ($\lg \varepsilon = 2{,}7 - 3$). În ^1H—RMN grupa cianat atrăgătoare de electroni dezecranează protonii vecini; ca urmare, protonii grupelor $>CH_2-\alpha$ au valori $\delta \sim 5{,}5$ ppm iar cei ai grupelor $>CH-\alpha$ $\delta \sim 5{,}2$ ppm. În spectroscopia de masă a **c.** s-au observat următoarele fragmentări caracteristice: ruperi C—C; formări de produși ciclici urmate de eliminări de alchene din catena R; eliminări de grupe funcționale. Spectrele de masă ale **c.** trebuie interpretate cu prudență, datorită izomerizării ușoare a acestor compuși.

Proprietăți chimice. **C.** sînt compuși relativ reactivi, ce pot reacționa atît cu nucleofili (la atomii de C, O sau la grupa R), cît și cu electrofili (la atomii de O, N sau la grupa R). **C.** de alchil și cei de aril indică reacții asemănătoare, cu mențiunea că aril derivații sînt mai electrofili. Dintre numeroasele reacții ale **c.** cele mai importante sînt:

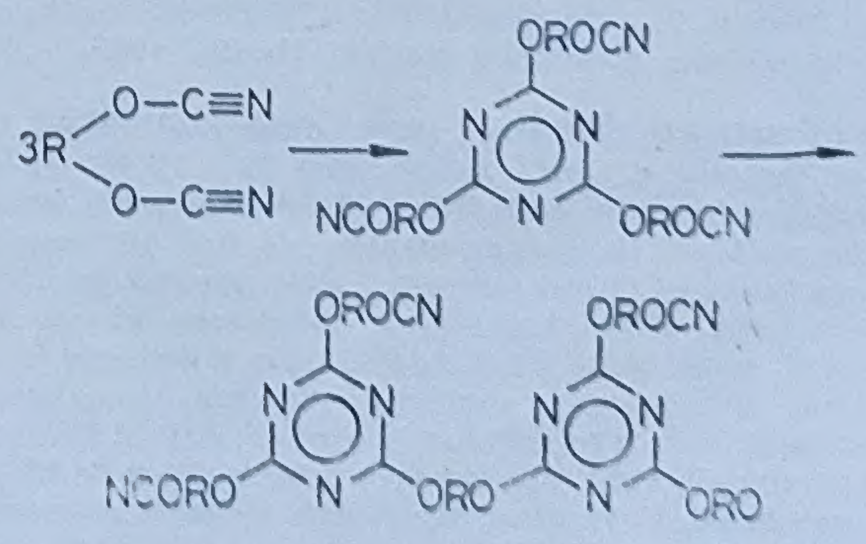
a) izomerizarea termică (sau catalizată, de exemplu de acizi Lewis) conducînd la alchilizocianați (RNCO) și esteri izocianurici  , atunci cînd se pornește de la **c.** de alchil, și conducînd la esteri cianurici  , atunci cînd se pornește de la **c.** de aril;

b) reacții nucleofile la carbon, de exemplu adiția apei conducînd la esteri carbamici; adiția de alcooli sau fenoli (ROH) conducînd la ArO—C(OR)=NH; adiția hidrogenului sulfurat conducînd la esteri tioncarbamici; adiția difeniltioureei conducînd la difenilcarbodiimidă; reacția cu amoniacul formînd ArO—C(=NH)—NH—C(=NH)—OAr (care se pretează în continuare ciclizării la diferiți heterocicli cu inele de cinci și șase atomi); reacția cu amine primare formînd izouree (RO—C(=NH)—NHR') sau aducți 1 : 2 (RO—C(=NH)—NR'—C(=NH)—OR); reacția cu *o*-fenilendiamina formînd 2-aminobenzimidazol; reacția cu amine secundare formînd izouree (RO—C(NH')—NR'_2), apoi triazine de tipul  , reacția cu amine terțiare alifatice R'_3N formînd dialchil-cianamide (R'_2N-CN); adiții asemănătoare ale hidrazinei, hidroxilaminei, iminoeterilor, sulfamidelor; reacții cu compuși organometalici (RLi, RMgX) conducînd la nitrili (RCN);

c) reacții electrofile, de exemplu reacții cu hidracizi HX, conducînd la $ArO-CX=\overset{+}{N}H_2]X^-$, de la care se pot obține în continuare fie esteri cianurici, fie carbamați de aril; reacția de alchilare cu derivați halogenați sau alcooli, conducînd la ArO—CO—NHR; reacții de acilare: de exemplu cu fosgen generînd ArO—CCl=N—COCl, de la care se pot obține esteri cianurici, derivați de uree sau variate tipuri de heterocicli (triazolinone, tiadiazinone etc.), acilare cu cloroformiați generînd ArO—CCl=N—COOR (precursori de triazoli sau triazine); acilare cu cloruri acide R'COCl generînd RO—CCl=N—COR' (precursori de triazoli, triazine, benzodiazoli etc.); reacția cu clorură de benzoil în prezența pentaclorurii de stibiu dînd naștere sării de diazapiriliu  , reacția cu anhidridele acizilor carboxilici producînd carbamați *N*-acilați;

d) cicloadiții, de exemplu cicloadiții de tip 1,3 ca: reacția cu $Ph-C\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{N}-Ph$ conducînd la triazoli de tip  , reacția cu diazometani substituiți RCHN$_2$, conducînd la triazoli de tip  , reacția cu nitrone formînd oxadiazoline; cicloadiții de tip 1,4 ca: reacția cu izocianat de tioacil (Ph—C(=S)—N=C=O) conducînd la tiadiazinone, reacția cu cetene acilate formînd oxazinone, reacția cu SO_3 generînd oxatiadiazin-dioxidul; ciclotrimerizări ale **c.** de aril cu $AlCl_3$, PCl_5 etc., studiate detaliat cinetic conducînd la triazine;

e) polimerizări și copolimerizări ale di- și poli-cianaților (în special arilderivați sau alchilderivați substituiți cu halogeni sau bor) după schema:



Istoric. După încercări nereușite ale lui Wöhler și Liebig (1845 ș.u.) de obținere a **c.** din acid cianic și alcooli, S. Cloez

obține în 1857 cianatul de etil (impurificat cu trietilcianurat) din reacția clorocianului cu etoxid de sodiu. După multiple eșecuri în obținerea **c.** aromatici, R. Stroh și H. Gerber obțin în 1960 (2,6-di-*t*-butil) fenil esterul acidului cianic prin reacția fenolatului corespunzător cu clorocian (împiedicarea sterică a fenolatului previne trimerizarea la derivați de acid cianuric).

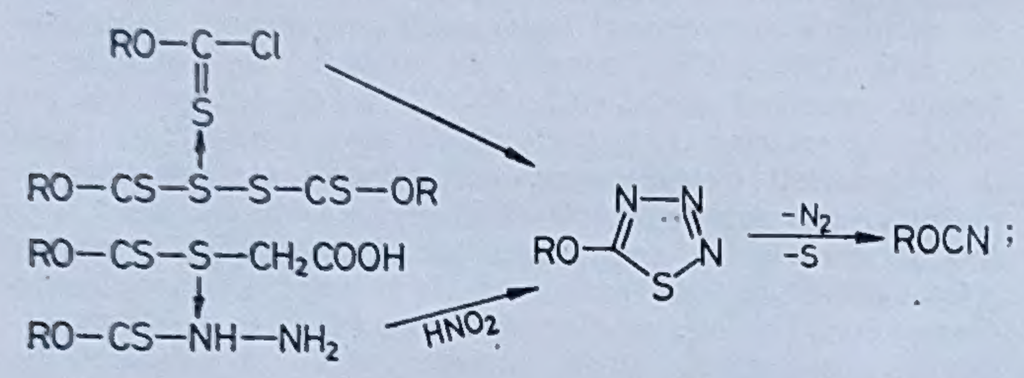
Metode de obținere. Cele mai importante metode de obținere sînt :

a) reacția alcoolaților sau fenolaților cu halogenocian :

$$ROH + HalCN \xrightarrow{Baze} RO-C\equiv N;$$

se aplică în special în seria aromatică și heterociclică ;

b) scindarea tiatriazolilor-5-substituiți :



se aplică în special în seria alifatică.

De mai mică importanță sînt alte reacții ca :

c) eliminarea de hidrogen sulfurat din tioncarbamați (ROCS—NH_2) la tratarea cu oxid de mercur ;

d) eliminarea de mercaptani din esteri-imide ale acidului tiolcarbonic $\left(\begin{matrix} R'S \\ RO \end{matrix}\right)C=NH$, aplicabilă numai la alchil-derivați ;

e) descompunerea esterilor tiocarbamici *N*-substituiți de tip $RO-C(=S)-NH-O-COCH_3$ cu formare de **c.**, sulf și acid acetic ;

f) alchilarea cianatului de argint cu derivați halogenați ;

g) descompunerea termică a unor derivați ai acidului carbonic, cum ar fi $(RO)_2C=NH$; $RO-C(CN)=NH$.

Întrebuințări. Alături de interesul față de sintezele **c.**, care rezultă din numeroasele reacții menționate mai sus (v. în special sinteze de derivați ai acidului carbonic și sinteze de compuși heterociclici), în ultimul timp **c.** se utilizează pentru producerea de polimeri care prezintă calități deosebite de rezistență termică. Polimerii obținuți din **c.** se utilizează și ca adezivi. Calitățile electrice și mecanice ale unor asemenea polimeri sînt investigate în prezent.

Toxicitate. **C.** sînt compuși slab toxici ($DL_{50} \cong 2,5$ g/kg pentru 2,2-bis-(4'-cianatofenil)propan). Nu atacă pielea ; cei volatili pot ataca aparatul respirator.

Bibl.: Martin, D., Bacaloglu, R., *Organische Synthesen mit Cyansäureestern*, Akademie Verlag, Berlin, 1980.

CIANHIDRIC, ACID ~, HCN, masa mol. 27,03, lichid incolor, instabil, *d* 0,681, se solidifică la —13,4°C și fierbe la 25,6°C. Are miros înțepător, intens de migdale amare și este foarte toxic (la o concentrație de $0,3 \cdot 10^{-3}$ mg în aer este mortal după cîteva minute). Este miscibil în orice proporție cu apa, alcoolul și eterul. Structura lui este liniară H—C≡N, cu distanța C≡N de 0,115 nm și distanța C—H de 0,100 nm. Avînd același număr de electroni în moleculă ca și acetilena, este izoelectronic cu aceasta. Atît în stare solidă, cît și în stare lichidă este asociat prin legături de hidrogen, fapt care explică valoarea excepțional de mare a constantei dielectrice (123 la 15,6°C)

$\cdots H-C\equiv N \cdots H-C\equiv N \cdots H-C\equiv N \cdots H-C\equiv N \cdots$

Este un acid foarte slab $K = 2,1 \cdot 10^{-9}$.

În laborator se obține pe baza reacțiilor :

$$Hg(CN)_2 + H_2S \rightarrow 2\,HCN + HgS$$

$$KCN + H_2SO_4 \rightarrow HCN + KHSO_4$$

Industrial se prepară prin oxidarea parțială a unui amestec de metan și amoniac cu aer, pe baza unei reacții exoterme, la temperaturi înalte (1000···1200°C) :

$$2\,CH_4 + 3\,O_2 + 2\,NH_3 \xrightarrow{Pt} 2\,HCN + 6\,H_2O;$$

$$\Delta H = -475,0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

După purificare, prin spălare cu apă, metanul, amoniacul și aerul se introduc într-o cameră de amestec și, de aici, în reactorul cu sită de platină, încălzită la temperaturi cuprinse între 1 000...1 200°C (fig. 1). Din reactor, gazele trec printr-un schimbător de căldură, se spală cu o ploaie de acid sulfuric într-o coloană, ce reține amoniacul ca sulfat de amoniu, se comprimă și se introduc în coloana de absorbție, unde acidul cianhidric este reținut în apă. Soluțiile apoase de acid cianhidric se trec într-o coloană de distilare și acidul rezultat se condensează într-un vas cu acid fosforic (0,1—0,2%), pentru stabilizare.

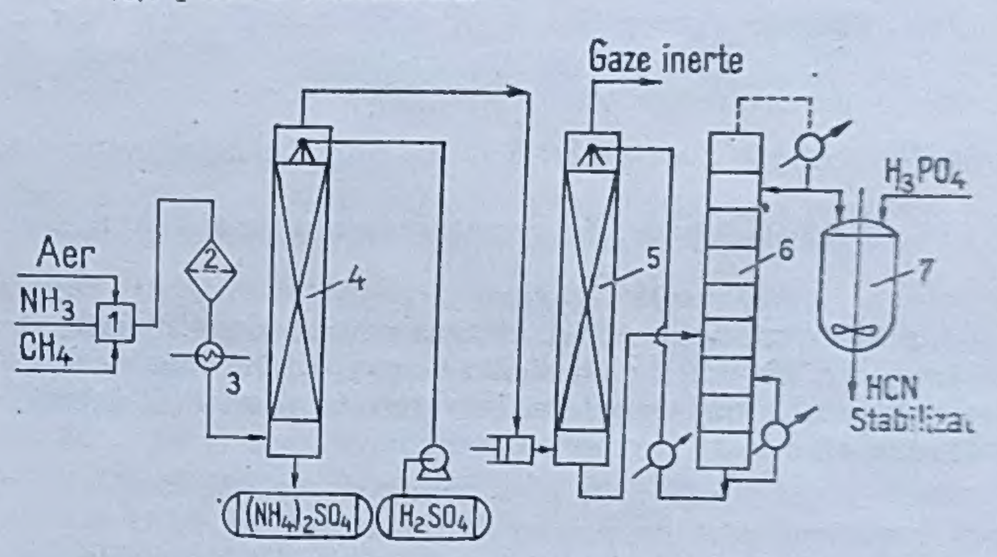


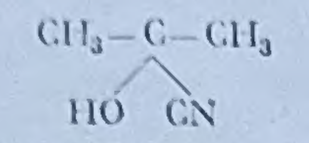
Fig. 1. Schema de fabricare a acidului cianhidric : *1* — cameră de amestec ; *2* — reactor cu sită de platină ; *3* — schimbător de căldură ; *4* — coloană de reacție cu acid sulfuric ; *5* — coloană de absorbție ; *6* — coloană de distilare și separare a acidului cianhidric ; *7* — vas de reacție cu acid fosforic.

În natură, acidul cianhidric se găsește liber în unele plante sau combinat cu hidrații de carbon în sîmburii de prune, cireșe, piersici și migdale. Cantități mici de acid cianhidric conțin și gazele de cocserie. În stare pură este stabil ; dar acesta, fiind un compus endoterm, se descompune exploziv, mai ales în contact cu urme de baze. În prezență de mici cantități de acizi tari, se conservă infinit. În amestec cu aerul, explodează la aprindere. Deplasează acizii mai slabi din sărurile lor, reacționează cu clorul și bromul, iar acizii puternici îl transformă în amoniac. Acidul cianhidric se utilizează la prepararea *cianurilor* (sărurile sale) sau a altor combinații cianice, în sinteza chimică organică, în special a unor monomeri pentru fibre sintetice, cum sînt acrilonitrilul și adiponitrilul, ca dezinfectant, deratizant etc. Sin. *Acid prusic.*

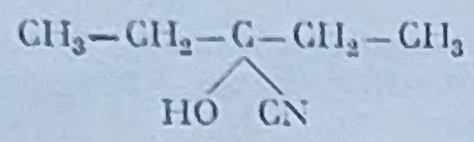
Bibl.: Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Sir Ronalt Nyholm, Trotman-Dickenson, A. F. (Eds), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1975 ; Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

CIANHIDRINE, nitrili ai hidroxiacizilor, compuși organici conținînd grupe hidroxil (alcool) și cian. Variantele de nomenclatură implică : folosirea prefixelor *cian* și *hidroxi* și indicarea

poziţiilor acestor grupări pe catena de bază; denumirea ca nitril a hidroxiacidului corespunzător; denumirea de cianhidrină a compusului carbonilic din care provine. De exemplu:

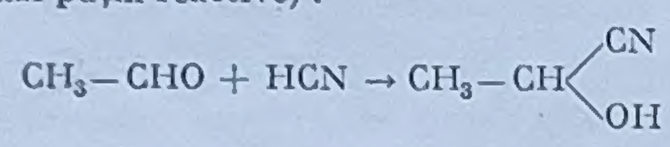


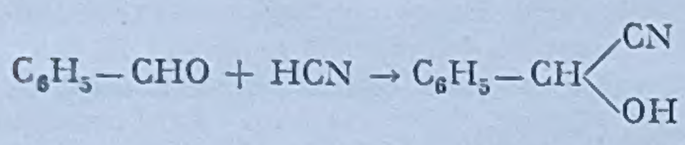
2-cian-2-hidroxipropan,
2-hidroxi-2-metil-propionitril sau acetoncianhidrină

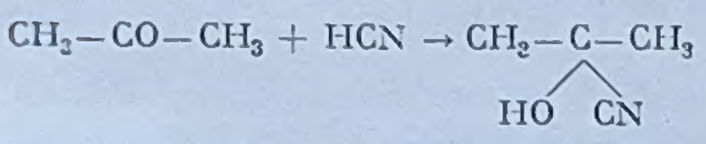


3-cian-3-hidroxipentan,
2-etil-2-hidroxibutironitril sau cianhidrina dietilcetonei

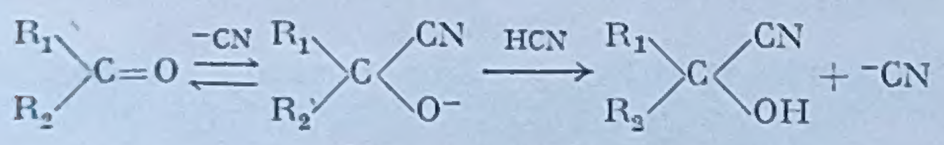
Metode de preparare. Principala metodă de preparare a **c.** constă în adiţia acidului cianhidric la compuşii carbonilici. Aldehidele reacţionează cel mai uşor, dar reacţia este aplicabilă şi la majoritatea cetonelor (o excepţie o constituie diarilcetonele mai puţin reactive):



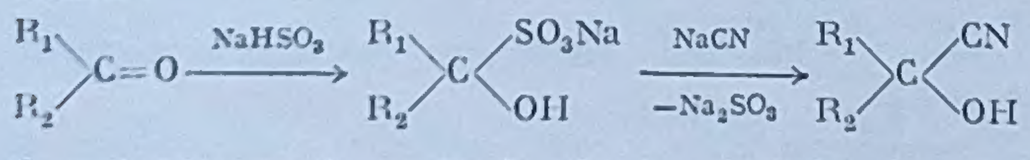




Reacţia de mai sus, una din primele studiate din punct de vedere al mecanismului (Lapworth, 1928), este o adiţie nucleofilă a ionului cian la grupa carbonil şi are loc numai în prezenţa catalitică a acestei specii:



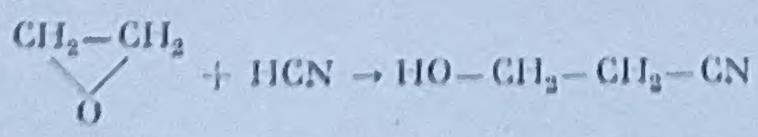
Variantele preparative includ atît reacţii cu acid cianhidric anhidru, la 0°C, în prezenţa unor urme de cianuri alcaline, cît şi proceduri în care se evită manipularea acidului cianhidric (toxic): acidularea cu acid sulfuric sau clorhidric a unui amestec de compus carbonilic şi cianură alcalină; tratarea cu cianuri alcaline a combinaţiei bisulfitice a compusului carbonilic:



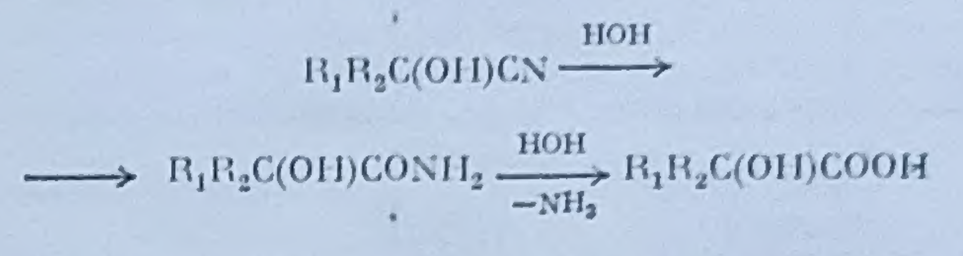
Se mai obţin **c.** prin reacţia de schimb a cianhidrinelor cetonelor cu aldehide, metodă utilă pentru prepararea **c.** foarte solubile în apă:

$$R{-}CHO + R_2'C(OH)CN \rightarrow RCH(OH)CN + R_2'CO$$

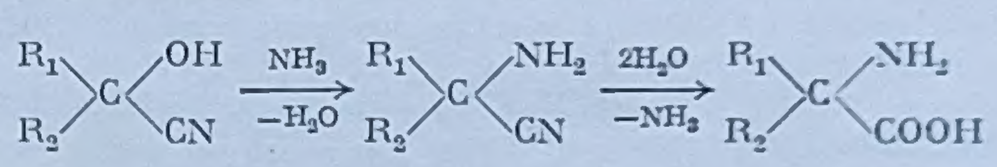
β-C. pot fi obţinute prin: reacţia epoxizilor cu acid cianhidric, adiţia alcoolilor la nitrili α, β-nesaturaţi (cînd se formează eteri ai β-**c.**) sau reacţia halohidrinelor cu cianuri alcaline (această ultimă reacţie poate fi extinsă şi la obţinerea altor **c.**):



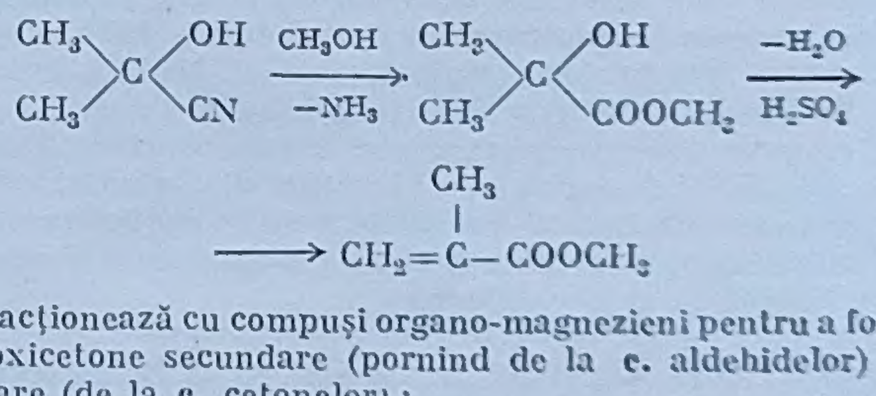
Proprietăţi şi reacţii. **C.** sînt în general substanţe lichide, distilabile fără descompunere. La tratarea cu alcalii are loc descompunerea în componente. În cataliză acidă are loc hidroliza în care se formează intermediar amide ale hidroxiacizilor şi, final, hidroxiacizi (metodă importantă pentru prepararea α-hidroxiacizilor):



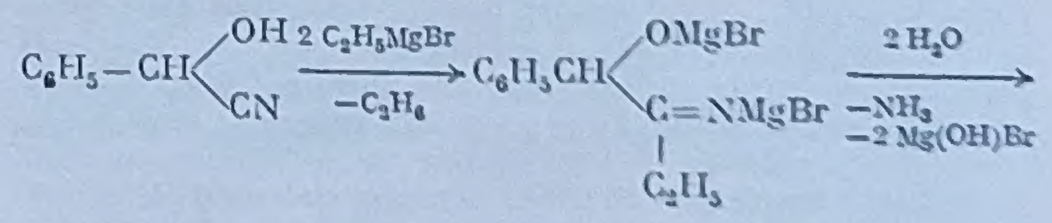
Reacţia aceasta a fost aplicată la aldoze (şi cetoze), cianhidrinele diastereoizomere, care se formează în cantităţi inegale, conducînd după hidroliză, lactonizare şi reducere, la monozaharidele superioare (metoda Kiliani-Emil Fischer de lungire a catenei unei monozaharide, v. şi *Aldoze, Cetoze*). Amonoliza **c.** conduce la aminonitrili şi constituie o cale importantă pentru sinteze de aminoacizi (sinteza Strecker, v. şi *Aminoacizi*). Aminonitrilii pot fi obţinuţi şi direct prin reacţia compuşilor carbonilici cu cianură de amoniu:

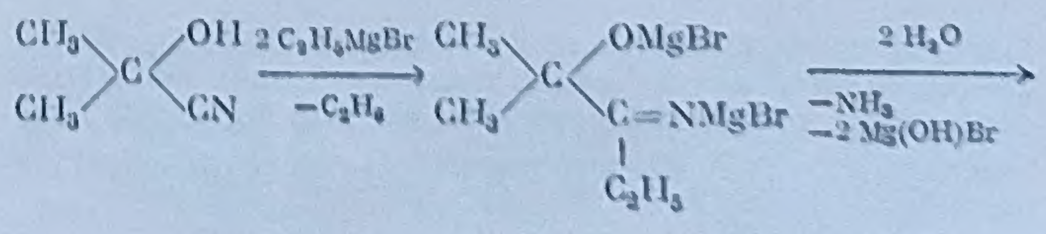


C. cetonelor suferă uşor şi o deshidratare la hidroliza efectuată în prezenţa acidului sulfuric, la cald, formînd acizi acrilici substituiţi sau esterii corespunzători, dacă se lucrează în alcool. O importantă aplicaţie tehnică a acestei reacţii o constituie fabricarea esterului metilic al acidului metilacrilic (monomer pentru „sticla plexi"):



C. reacţionează cu compuşi organo-magnezieni pentru a forma hidroxicetone secundare (pornind de la **c.** aldehidelor) sau terţiare (de la **c.** cetonelor):





Randamente mai bune se obţin dacă se protejează grupa OH a **c.** prin formarea unui eter şi tratarea acestuia cu un mol de reactiv Grignard. **C.** condensează cu ester cianoacetic pentru a forma derivaţi ai acidului α, β-dicianopropionic,

care constituie intermediari utili în sinteze de acizi succinici substituiți:

Reprezentanți. Hidroxiacetonitril, $HOCH_2CN$, formaldehid-cianhidrina, lichid, p.f. 183°C (ușoară descompunere), 98°C/10 mm. Reacționează cu amine (primare, secundare) conducînd după hidroliză la aminoacizii *N*-substituiți. Formează esteri formic (formiloxiacetonitril, p.f. 173°C), acetic (acetoxiacetonitril, p.f. 180°C) și eteri (metoxiacetonitril, p.f. 120°C și etoxiacetonitril, p.f. 135°C).

D,L-*Lactonitril*, $CH_3CH(OH)CN$, 2-hidroxipropionitril, p.f. 182—184°C, p.t. —40°C, d_4^{18} 0,992. Formează un acetat, p.f. 169°C, etileter, p.f. 131°C.

2-Hidroxiizobutironitril, $(CH_3)_2C(OH)CN$, acetoncianhidrina, lichid incolor, p.f. 82°C/23 mm, p.t. —19°C, d_4^{19} 0,932, n_D^{19} 1,4000.

Hidracrilonitril, $HOCH_2—CH_2CN$, etilencianhidrină, lichid, p.f. 220—222°C/754 mm, d° 1,059.

Glicozide ale cianhidrinelor, compuși naturali din clasa glicozidelor, în care agliconul este o c. Ca exemple menționăm *linamarina* și *amigdalina*. *Linamarina* care se găsește în in *(Linum usitatissimum)* și în arborele de cauciuc *(Hevea brasiliensis)* are structura de β-D-glucozidă a acetoncianhidrinei. *Amigdalina* (descoperită de Robiquet, 1830, studiată de Liebig și Wöhler, 1836, sintetizată de R. Kuhn și independent de Haworth, 1924) se găsește în migdale amare și în sîmburi de prune, cireșe, piersici etc. Este o substanță solidă, albă, p.t. 215°C, levogiră. Are structura de β-gentiobiozidă a nitrilului acidului D-(—)-mandelic, ceea ce explică faptul că, prin hidroliză cu acizi diluați, duce la D-glucoză (2 molecule), benzaldehidă și acid cianhidric.

CIANIC, ACID ~, HCNO, masa mol. 43,03, lichid vezicant, lacrimogen, cu miros înțepător, toxic, fierbe la —64°C, solidifică la —79°C. Are structură liniară și prezintă două forme tautomere: *cianat*, H—O—C≡N, și *izocianat*, H—N=C=O, precum și un izomer al celui din urmă, *fulminat*, H—O—N=C (v. *Fulminic, acid ~*). Se prepară din fosgen și amoniac, la temperaturi scăzute. A fost studiat de F. Wöhler, în 1822. În apă este foarte solubil avînd caracter slab acid ($K = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$). Fiind extrem de instabil, în soluție apoasă se descompune cu degajare de amoniac și dioxid de carbon:

$$HOCN + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$$

Prin polimerizare trece în acid oxicianuric $(CNOH)_3 \cdot 2H_2O$. Formează săruri numite *cianați* și *oxicianați*, mult mai stabile decît acidul, mai ales în lipsa apei, existînd o analogie între ionul OCN^- și N_3^-. Cei mai importanți cianați, încadrați în grupele:

$$M^IOCN;\ M^I = Na, K, Tl, Ag$$

$$M^{II}(OCN)_2;\ M^{II} = Ca, Sr, Ba, Mg, Pb$$

se obțin prin:

— oxidarea cianurilor alcaline în soluție cu peroxizi alcalini, perhidrol, oxid de plumb sau hipocloriți:

$$KCN + PbO = KOCN + Pb$$

— oxidarea cianurilor în soluție alcoolică prin electroliza cu catod de mercur;

— oxidarea $M_4^I[Fe(CN)_6]$ cu MnO_2 sau $K_2Cr_2O_7$.

Cianații metalelor alcaline și ai metalelor alcalino-pămîntoase sînt substanțe alb-incolore, care se descompun termic în monoxid de carbon, metal și azot:

$$2\ NaOCN \xrightarrow{700^\circ C} 2\ CO + N_2 + 2\ Na$$

Cianații se descompun în aer umed în hidrogenocarbonat și amoniac, iar cu apa hidrolizează, transformîndu-se în carbonați și uree:

$$KOCN + 2\ H_2O \rightarrow KHCO_3 + NH_3$$

$$4\ KOCN + 6\ H_2O = 2\ K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2$$

Tratînd cianații cu acid sulfuric, se degajă acidul cianic, care, ulterior, cu apa se descompune în CO_2 și NH_3:

$$2\ KOCN + H_2SO_4 = 2\ HOCN + K_2SO_4$$

Sub acțiunea monoxidului de carbon, cianații se reduc la cianură:

$$NaOCN + CO \rightleftharpoons NaCN + CO_2$$

Formează complecși avînd ionul OCN^- ca ligand, cum este $[Ag(OCN)_2]^-$, $[Co(NCO)_4]^{2-}$ etc. Sin. *Acid oxicianic, izooxicianic*.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, Ed. Tehnică, București, 1972; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., Brezeanu, M., ș.a. *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

CIANIT, DISTEN

CIANOCOBALAMINĂ, denumire chimică a vitaminei B_{12}, care conține în moleculă un atom de cobalt legat coordinativ. Sin. *Factor antipernicios*.

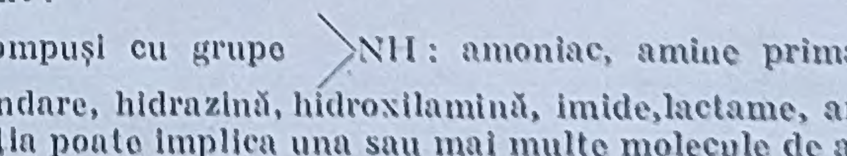
V. *Vitamine*

CIANOETILARE, reacție de adiție a unor compuși cu hidrogen activ la dubla legătură a acrilonitrilului, cu formarea unor produși care conțin grupa cianoetil ($—CH_2CH_2CN$):

$$RH + CH_2 = CH—CN \rightarrow RCH_2CH_2CN$$

Compușii cu hidrogen activ care pot participa în reacția de c. sînt:

— compuși cu grupe $>NH$: amoniac, amine primare și secundare, hidrazină, hidroxilamină, imide, lactame, amide; reacția poate implica una sau mai multe molecule de acrilonitril:



— compuși cu grupe —OH: apă, alcooli, fenoli, oxime;

— compuși cu grupe —SH: acid sulfhidric, mercaptani, tiofenoli;

— compuși cu grupe CH activate de prezența în poziția α a unor funcțiuni carbonil, nitro, sulfonă, carboxil, nitril, amidă;

— hidrocarburi cu grupe CH acide: ciclopentadienă, inden, fluoren;

— acizi anorganici: acid clorhidric, bromhidric, hipocloros, cianhidric.

Reacţia decurge printr-un mecanism de adiţie nucleofilă şi se efectuează în cataliză bazică cu oxizi, hidroxizi, alcoxizi, hidruri, cianuri ori amiduri alcaline sau cu hidroxizi de amoniu cuaternar (Trilon B), în cantităţi de 1—5% faţă de acrilonitril. Reacţia este puternic exotermă şi trebuie moderată pentru a împiedica polimerizarea acrilonitrilului. Ca solvenţi se utilizează benzen, dioxan, piridină, acetonitril sau alcool *t*-butilic (acesta din urmă doar la temperaturi scăzute, sub 60°C). Acrilonitrilii substituiţi, ca α-metacrilonitrilul şi crotononitrilul, reacţionează mult mai lent şi cu un număr mai redus de compuşi comparativ cu acrilonitrilul. Reacţia de c. are numeroase aplicaţii sintetice importante. Reacţia se poate realiza şi cu compuşi macromoleculari. Astfel, prin c. celulozei se obţine un produs cu rezistenţă la degradarea microbiană.

CIANOGEN, CIAN

CIANURARE, procedeu hidrometalurgic de extragere a argintului şi aurului din minereuri fin divizate şi foarte sărace, cu ajutorul soluţiilor diluate de cianuri alcaline, în prezenţa oxigenului din aer. Procedeul a fost experimentat prima oară de Mac Arthur şi Forrest (1886), în prezent fiind cel mai important procedeu de extragere a aurului şi argintului. În cazul argintului, procedeul se aplică atît minereurilor ce conţin sulfură de argint şi halogenuri de argint, cît şi argint metalic; se formează combinaţii complexe de tipul:

$$Ag_2S + 4\ NaCN \rightarrow 2\ Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$

$$AgCl + 2\ NaCN \rightarrow Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

Deoarece argintul nativ se dizolvă numai în prezenţa oxigenului din aer, soluţia de cianură ce conţine minereul fin divizat se agită cu un curent de aer:

$$2\ Ag + 4\ NaCN + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2\ Na[Ag(CN)_2] + 2\ NaOH$$

Argintul se extrage prin cementare cu pulbere de aluminiu şi zinc, iar cianura se recuperează direct sau indirect:

$$3\ Na[Ag(CN)_2] + Al + 3\ NaOH \rightarrow 3\ Ag + 6\ NaCN + Al(OH)_3$$

$$2\ Na[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow 2\ Ag + Na_2[Zn(CN)_4]$$

La cementarea cu zinc, deşi rezultă tetracianozincatul de sodiu, ionul CN^- nu este blocat, deoarece constituie un agent dizolvant al minereurilor de argint:

$$Na_2[Zn(CN)_4] + Ag_2S \rightarrow 2\ Na[Ag(CN)_2] + ZnS$$

Dizolvarea aurului în soluţie de cianură, din minereurile fin divizate şi foarte sărace, are loc tot în prezenţa oxigenului atmosferic, ca agent reducător:

$$2\ Au + 4\ NaCN + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2\ Na[Au(CN)_2] + 2\ NaOH$$

Aurul se separă prin cementare cu zinc, acesta fiind cel mai important agent reducător:

$$2\ Na[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow 2\ Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$

În timpul c. concentraţia ionilor CN^- din soluţie poate diminua, datorită unor reacţii secundare: formarea acidului sulfuric prin oxidarea sulfurilor din minereuri, urmată de reacţia acestuia cu cianura alcalină cu degajare de acid cianhidric, gaz extrem de toxic, sau formarea sulfatului feros, care în reacţia cu cianura generează $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Pentru a preîntîmpina şi înlătura efectele acestor reacţii se adaugă substanţe de protecţie, de obicei hidroxid de calciu, care neutralizează acidul sulfuric şi precipită fierul ca hidroxid. În fig. 1 este prezentat fluxul tehnologic într-o instalaţie de c. După modul în care se amestecă minereul cu reactivul, c. se poate face prin percolare sau prin agitare. C. *prin percolare* se utilizează la prelucrarea materialelor nisipoase şi constă din trecerea liberă sau forţată a soluţiilor de cianură printr-o baterie de percolare, compusă din mai multe bazine, astfel ca soluţiile de cianură noi să vină în contact cu nisipul

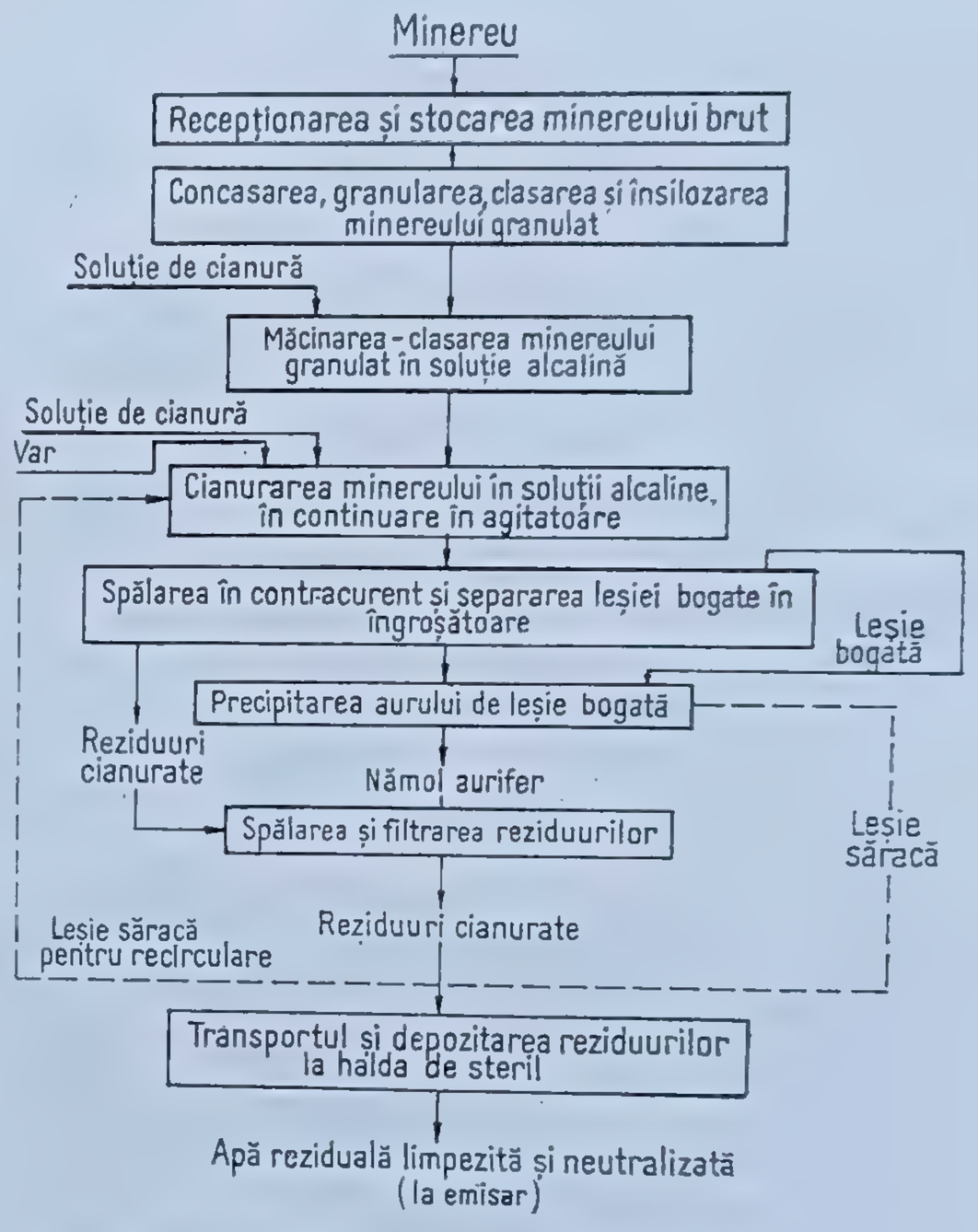


Fig. 1. Fluxul tehnologic într-o instalaţie de cianurare.

cel mai epuizat. După un timp de şedere, soluţia de cianură trece în alt bazin cu nisip mai puţin epuizat ş.a.m.d., pînă cînd soluţia aproape saturată vine în contact cu nisipul aurifer proaspăt şi de aici trece la precipitare (fig. 2). Bazinele de percolare, confecţionate din lemn sau tablă de oţel, au diametre

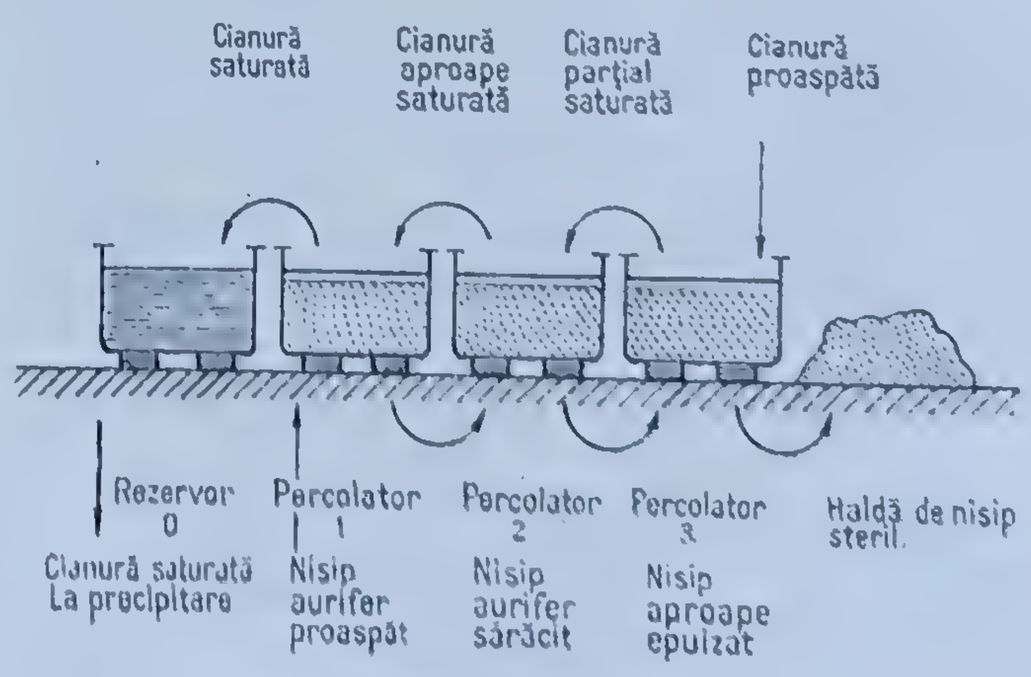


Fig. 2. Fluxul tehnologic la cianurarea prin percolare.

de 5—10m, pentru a oferi aerului o suprafaţă cît mai mare, şi înălţimi de numai 2,5—3,5 m. Soluţia de cianură de sodiu, de concentraţie 0,01—0,5%, se introduce pe la partea inferioară (percolare ascendentă) sau pe la partea superioară (percolare descendentă). Consumul de cianură este de 0,1—0,6 kg/t minereu, fără consum de energie şi cu randament de extracţie de 60—75%. C. *prin agitare* se aplică la prelucrarea nămolurilor aurifere, cărora le asigură prin mişcare continuă un contact intim cu soluţia de cianură. Agitarea se poate face pe cale mecanică, pneumatică sau combinată. Instalaţia se compune dintr-un cazan cilindric, în care se introduce minereul aurifer fin măcinat împreună cu soluţia de cianură, un agitator prin axul căruia se suflă aer comprimat, un îngroşător, un filtru continuu rotativ şi un clasor pentru separarea particulelor după dimensiuni. După separarea aurului şi argintului prin cementare, produsul obţinut se topeşte într-un creuzet, în amestec cu carbonat şi azotat de sodiu, pentru îndepărtarea prin oxidare a metalelor nenobile. Lingoul rezultat se supune rafinării electrolitice. În operaţia de cementare se consumă 80—150 g aşchii Zn/t minereu şi 23—42 g Zn praf/t minereu. Randamentul extracţiei este de 97% şi cementul obţinut conţine 5—15% Au + Ag, atunci cînd se folosesc aşchii de zinc, şi 30—50% Au + Ag, cînd se precipită cu pulbere de Zn. Pentru eliminarea zincului, cementul se tratează cu soluţii diluate de 10—15% H_2SO_4. Din soluţiile de cianură, aurul şi argintul se pot separa şi cu ajutorul schimbătorilor de ioni (Amberlite IRA-400). După mai multe eluări succesive cu HCl 0,2N pentru îndepărtarea nichelului şi zincului, se eluează cu NaCN 2N pentru îndepărtarea cuprului şi fierului. Eluarea aurului şi argintului se face, în final, cu un amestec de acetonă + HCl 5% + H_2O 5%. C. se aplică la noi în ţară la Uzinele Sărar (Baia Mare) şi la Baia de Arieş.

Bibl.: Gidea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, vol. 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu C., Brezeanu, M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.

CIANURIC, ACID ~ (2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazină), $C_3H_3N_3O_3$, masa mol. 129,08. Compusul prezintă două forme tautomere: o formă enolică, acidul cianuric (**1**), şi o formă cetonică, acidul izocianuric (**2**):

1 2

Acidul cianuric cristalizat cu două molecule de apă se prezintă sub formă de cristale monoclinice, incolore (masa mol. 165,12). Prin încălzire se descompune în acid cianic fără să se topească; d_0^0 1,768, d_4^{24} 2,228; solubil în apă fierbinte şi în alcool etilic, puţin solubil în eter etilic, benzen, cloroform; solubilitatea la 20°C: 0,5 g/100 ml apă şi 0,1 g/100 ml alcool etilic. Se dizolvă în acid sulfuric concentrat fără descompunere. Spre deosebire de ceilalţi derivaţi ai acidului cianic, acidul cianuric nu este toxic; are gust amărui.

Acidul cianuric se formează alături de cianelidă prin trimerizarea acidului cianic, iar raportul celor doi produşi depinde de temperatură. La temperaturi mai ridicate se formează cu precădere acidul cianuric. Acesta se prepară însă mai uşor prin hidroliza alcalină a clorurii sau bromurii de cianuril ori a melaminei. O metodă convenabilă de laborator este tratarea clorurii de cianuril cu acid acetic, la fierbere, în urma căreia rezultă acidul cianuric şi clorură de acetil. Acidul cianuric se mai obţine prin tratarea unei soluţii de cianat de potasiu cu acid acetic diluat. Ureea încălzită la 180°C se descompune la acid cianic care la această temperatură trimerizează imediat la acid cianuric. Alte metode de sinteză constau în reacţia ureei fie cu clor la 130...140°C, fie cu o soluţie de fosgen în toluen la 190...230°C, fie cu clorură de zinc anhidră la 170...220°C. Acidul cianuric formează săruri mono, di- şi tribazice prin tratare cu alcalii. Cu pentaclorură de fosfor, la temperaturi ridicate, se transformă în clorură de cianuril. În prezenţă de potasiu metalic rezultă cianură de potasiu şi hidroxid de potasiu. La încălzire prelungită cu acid clorhidric se descompune în dioxid de carbon şi amoniac. Se cunosc esteri stabili ai ambelor forme tautomere. Esterii cianurici se obţin prin polimerizarea practic instantanee a cianaţilor de alchil:

$$RONa + XCN \rightarrow [RO-C\equiv N] \rightarrow (ROCN)_3$$

Esterii cianurici mai rezultă şi prin tratarea clorurii de cianuril cu alcoxizi alcalini. Izocianuratul de metil se formează la tratarea acidului cianuric cu diazometan. Esterii izocianurici se obţin prin polimerizarea izocianaţilor de alchil.
Cianurat de trimetil: p.t. 135°C, p.f. 265°C
Cianurat de trietil: p.t. 30°C, p.f. 275°C
Cianurat de trialil: p.t. 31°C, p.f. 162°C/2 mm Hg, n_D^{25} 1,5049
Cianurat de tribenzil: p.t. 157°C
Izocianurat de trimetil: p.t. 175°C, p.f. 274°C
Izocianurat de trietil: p.t. 95°C, p.f. 276°C

CIANURI METALICE, săruri ale acidului cianhidric de tipul $M(CN)_n$, cu $n = 1-4$, care, după natura legăturilor chimice, pot fi clasificate în ionice, covalente şi complexe. Principalele **c.m.** sînt de tipul:

M^ICN; M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Au, Cu, Hg;

$M^{II}(CN)_2$; M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Ni, Pd, Zn, Cd, Hg

Se cunosc şi alte tipuri de **c.m.** (tabelul 1). Cianura de aluminiu nu a fost izolată.

Metode de preparare

— tratarea metalelor, hidroxizilor sau carbonaţilor cu dician sau acid cianhidric:

$$2\,MOH + (CN)_2 \rightarrow MCN + MOCN + H_2O$$

$$MOH + HCN \rightarrow MCN + H_2O;\ M = Li, Na, K, Rb, Cs$$

— încălzirea unui amestec de carbon şi carbonaţi alcalini cu cianamidă de calciu:

$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 = 2\,NaCN + CaCO_3$$

— calcinarea unor amiduri, în prezenţa unui metal sau carbon:

$$NaNH_2 + C \rightarrow NaCN + H_2$$

— cianura de sodiu se obţine industrial prin procedeu *H. I. Castner*, încălzind (la 300...700°C) un amestec de sodiu metalic cu cărbune de lemn, în curent de amoniac uscat, în retorte de oţel:

$$NH_3 + Na \xrightarrow{300°C} NaNH_2 + 1/2\,H_2$$

$$2\,NaNH_2 + C \xrightarrow{400...500°C} Na_2CN_2 + 2\,H_2$$

$$Na_2CN_2 + C \xrightarrow{600...700°C} 2\,NaCN$$

Un alt procedeu industrial de obţinere a NaCN constă în reacţia dintre amoniac, monoxid de carbon şi carbonat de

Tabelul 1

Principalele proprietăți ale unor cianuri metalice

Compusul	Structură, culoare, caracteristici generale	Compusul	Structură, culoare, caracteristici generale
LiCN	Incoloră, foarte higroscopică, *p.t.* 160°C	$Ba(CN)_2$	Pulbere cristalină, albă, delicvescentă, solubilă în apă, se descompune la 100°C
NaCN	Cubică (NaCl), incoloră, delicvescentă, foarte toxică, solubilă în apă, *p.t.* 563,7°C	$Pb(CN)_2$	Ace galbene-albe, insolubile în apă, se descompun la cald
KCN	Cubică (NaCl), incoloră, delicvescentă, foarte toxică, solubilă în apă, p.t. 634,5°C	$Co(CN)_2$	Pulbere amorfă, roșie-cenușie, insolubilă în apă
CsCN	Cubică (CsCl), incoloră, solubilă în apă, insolubilă în alcool	$Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$	Plăci sau pulbere verde, insolubilă în apă, se descompune la cald
TlCN	Cubică (CsCl), solubilă în apă, se descompune la cald	$Pd(CN)_2$	Galben-albă, insolubilă în apă, se descompune la cald
CuCN	Monoclinică, albă, insolubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la roșu	$Pt(CN)_2$	Cristale galbene-brune insolubile în apă
AgCN	Romboedrică, albă, greu solubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la 320°C, stabilă la lumină	$Zn(CN)_2$	Rombică, incoloră, greu solubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la 800°C
AuCN	Romboedrică, galbenă, greu solubilă în apă, se descompune la cald	$Cd(CN)_2$	Cubică (octaedrică), albă, se descompune la 200°C, solubilă în lichide organice
$Hg_2(CN)_2$	Precipitat verde nestabil, trece în $Hg(CN)_2$ și Hg	$Hg(CN)_2$	Tetragonală, incoloră, toxică, greu solubilă în apă, solubilă în KCN, se descompune la cald
$Ca(CN)_2$	Rombică, albă, delicvescentă, solubilă în apă, stabilă în aer uscat	$In(CN)_2$	Precipitat alb, instabil, insolubil în acizi
$Sr(CN)_2$	Rombică, albă, delicvescentă, solubilă în apă	$Ge(CN)_4$	Pulbere albă, greu solubilă în benzen, se descompune în apă la GeO_2

sodiu, la 600°C, în prezență de fier sau alt catalizator :

$$2\,CO + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,HCN + 2\,H_2O$$

$$2\,HCN + Na_2CO_3 \rightarrow 2\,NaCN + CO_2 + H_2O$$

Proprietăți. **C.m.** alcaline și de taliu (I) sînt substanțe ionice, cristalizate în sistemul cubic, de tipul NaCl (NaCN, KCN, RbCN) sau de tipul CsCl(CsCN, TlCN). Raza ionului CN^- fiind intermediară între a ionilor de Cl^- și Br^-, cianura de sodiu formează în anumite condiții cristale mixte cu NaCl și NaBr. Structura **c.m.** alcalino-pămîntoase nu este bine cunoscută. Dintre **c.m.** grele, CuCN cristalizează în rețea monoclinică, $Zn(CN)_2$ în rețea rombică, $Cd(CN)_2$ în rețea cubică și $Hg(CN)_2$ în tetragonală, legăturile avînd caracter covalent. AgCN și AuCN au structură catenară, liniară, în care lanțurile sînt așezate paralel unul față de celălalt, iar atomii de metal ai unui lanț sînt plasați în fața grupelor cian din celălalt lanț (fig. 1). Cianurile de litiu și sodiu sînt foarte

Fig. 1. Structura catenară, liniară, a cianurii de argint.

higroscopice, iar cele de potasiu, calciu și stronțiu delicvescente. Majoritatea **c.m.** din grupele principale și din grupele I *B* și II *B* sînt substanțe alb-incolore sau alb-gălbui, spre deosebire de **c.m.** tranziționale, viu colorate în galben (AuCN, $Pd(CN)_2$), verde ($Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$), roșu-cenușiu ($Co(CN)_2 \cdot 3H_2O$) etc. **C.m.** alcaline și alcalino-pămîntoase se dizolvă ușor în apă hidrolizînd cu reacție bazică și formare de acid cianhidric. De exemplu :

$$NaCN + HOH \rightleftharpoons NaOH + HCN$$

Cianurile de sodiu și potasiu, chiar și în stare solidă degajă miros de HCN, din cauza descompunerii sub acțiunea dioxidului de carbon din atmosferă :

$$2\,NaCN + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2\,HCN$$

La cald, la cca 400°C, **c.m.** alcaline se disociază în carbură și azot, iar la temperaturi mai înalte se disociază complet în elemente. **C.m.** grele se disociază separînd metal și dician :

$$2\,AuCN \rightarrow 2\,Au + (CN)_2$$

În soluții apoase, ionul CN^- din **c.m.** alcaline dă reacții asemănătoare cu ale ionilor de halogenuri, de unde și denumirea de *pseudohalogenuri*. De exemplu, cu ionii de argint separă un precipitat brînzos, solubil în exces de cianură alcalină :

$$NaCN + AgNO_3 = AgCN + NaNO_3$$

C.m. au caracter reducător, oxidîndu-se la cianați. În acest sens, reduc oxizii metalici cu separare de metal și cianat :

$$MO + NaCN = M + NaOCN;\ M = Ba, Sr, Ni$$

Prin electroliză cu electrozi de platină, **c.m.** formează la catod hidroxidul metalului, iar la anod, degajă amoniac și dioxid de carbon. Sub acțiunea acizilor minerali, pun în libertate acid cianhidric :

$$NaCN + H_2SO_4 = HCN + NaHSO_4$$

Dintre **c.m.** tranziționale, numai $Hg(CN)_2$ este solubilă în apă deși nu este ionizată. Fiind covalentă, ea are o conductibilitate foarte mică și nu dă reacții de precipitare caracteristice ionilor de Hg^{2+} și CN^-. **C.m.** grele se dizolvă ușor în acizi sau în exces de cianuri alcaline, formînd cianuri complexe. Toate **c.m.** dar, mai ales, cele ale metalelor alcaline sînt otrăvuri puternice. Cele din urmă au numeroase aplicații în chimie, extragerea aurului și argintului etc.

C.m. *complexe* sînt substanțe rezultate prin tratarea **c.m.** tranziționale cu exces de **c.m.** alcaline, de exemplu :

$$Zn(CN)_2 + 2\ KCN = K_2[Zn(CN)_4]$$

După tipul ionului complex, acestea pot fi clasificate în :

$[M^I(CN)_2]^-$; M^I = Cu, Ag, Au; $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$; M^{III} = = V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir;

$[M^I(CN)_4]^{3-}$; M^I = Cu, Ag, Au; $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$; M^{II} = = V, Cr, Mn, Fe, Co, Os, Pt;

$[M^{II}(CN)_4]^{2-}$; M^{II} = Ni, Pt, Pd, Zn; $[M^{IV}(CN)_8]^{4-}$; M^{IV} = = Mo, W, Cd, Hg;

$[M^{III}(CN)_4]^-$; M^{III} = Au;

$[M^V(CN)_8]^{3-}$; M^V = Mo, W

Majoritatea sînt substanțe cristaline, foarte diveis colorate (v. tabelul 1), ușor solubile în apă, în soluție stabilitatea lor variind în funcție de natura ionului central. Spre deosebire de $K[Au(CN)_4]$, care are o stabilitate remarcabilă, $K_3[V(CN)_6]$ reacționează cu hidroxizii alcalini, iar $K_3[Mn(CN)_6]$ precipită $Mn(OH)_3$ la fierbere cu apă :

$$K_3[Mn(CN)_6] + 3\ H_2O \rightarrow Mn(OH)_3 + 3\ KCN + 3\ HCN$$

Hexacianurile de V(II), Mn(II) și Co(II) se oxidează ușor în aer, de exemplu :

$$2\ K_4[Co(CN)_6] + H_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow 2\ K_3[Co(CN)_6] + + 2\ KOH$$

Derivatul de nichel (0) este extrem de reducător, oxidîndu-se ușor în aer, reacționînd cu apa cu degajare de hidrogen :

$$2\ K_4[Ni(CN)_4] + 2\ H_2O = 2\ K_3[Ni(CN)_3] + 2\ KCN + + 2\ KOH + H_2$$

Tetracianurile de zinc și cadmiu au stabilitate redusă și se reduc sub acțiunea $(NH_4)_2S$, respectiv H_2S :

$$K_2[Zn(CN)_4] + (NH_4)_2S = ZnS + 2\ KCN + 2\ NH_4CN$$

$$K_2[Cd(CN)_4] + H_2S = CdS + 2\ KCN + 2\ HCN$$

În mediu alcalin hexacianura de fier (III) se reduce la analogul de fier (II) :

$$2\ K_3[Fe(CN)_6] + 2\ KOH = 2\ K_4[Fe(CN)_6] + H_2O + 1/2\ O_2$$

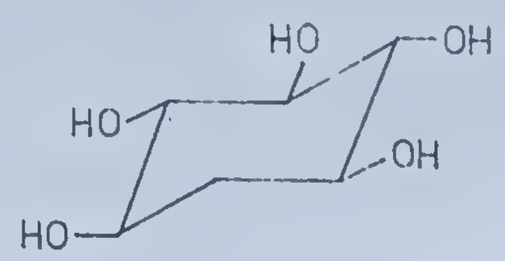
Oxidarea $K_4[Fe(CN)_6]$ se realizează numai cu iod sau $KMnO_4$ la $pH \sim 8$, în prezență de $NaHCO_3$. Prin tratare cu acizi minerali, ionii complecși nu sînt distruși deși acidul cianhidric este un acid slab. Pe această cale au fost sintetizați acizi ai unor cianuri complexe. Alteori s-au obținut cu ajutorul schimbătorilor de ioni în forma H^+. Dintre ei, acidul hexacianoferic (II) este un acid puternic, care se oxidează sub acțiunea luminii în soluție apoasă. Se cunosc și alți acizi printre care : $H_3[Fe(CN)_6]$, $H_4[Mn(CN)_6]$, $H_2[Pt(CN)_6]$, $H[Ag(CN)_2]$ etc.

Bibl. : Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984.

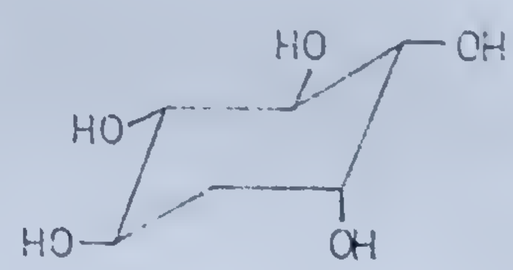
CICLITOLI, polialcooli ciclici în care grupele hidroxilice sînt direct legate de atomii de carbon ai ciclului. Denumirea a fost introdusă de Micheel în 1932, înlocuind numele impropriu de cicloze (utilizat în continuare pentru denumirea polihidroxicetonelor ciclice).

Ciclohexanhexolii au primit numele generic de *inozitoli*, după primul compus izolat de Scherer, în 1850, din sucul de carne. Pot exista 8 inozitoli stereoizomeri — unul fiind optic activ și deci prezentînd două forme enantiomere. Toți acești izomeri au fost găsiți în stare naturală.

Ciclohexanpentolii pot exista sub forma a 4 izomeri optic inactivi și a 6 perechi de antipozi optici. Din surse naturale vegetale au fost izolate două forme optic active : (+)-quercitolul (**1**) și (—)-viburnitolul (**2**) :



1



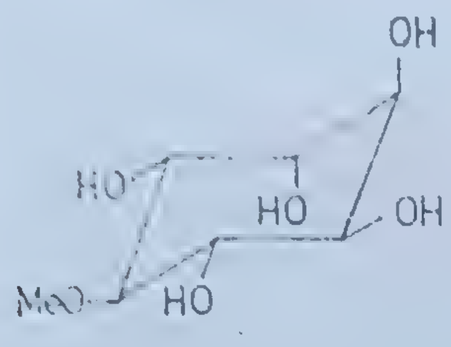
2

Ciclohexantetrolii se clasifică în 3 tipuri de izomeri de poziție : ciclohexan-1, 2, 3, 4-tetroli, ciclohexan-1, 2, 4, 5-tetroli și ciclohexan-1, 2, 3, 5-tetroli. Fiecare serie, la rîndul său, poate prezenta un număr variat de stereoizomeri. Acești compuși nu se găsesc în stare naturală. Cercetările în acest domeniu au fost foarte numeroase și au fost sintetizați majoritatea stereoizomerilor. Unii ciclohexentetroli, numiți *conduritoli*, au fost izolați din surse vegetale.

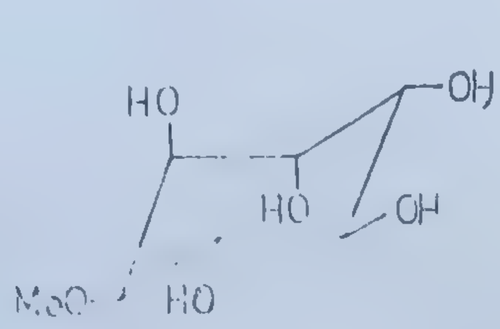
Ciclohexantriolii prezintă trei grupe de izomeri de poziție : ciclohexan-1, 2, 3-trioli, ciclohexan-1, 2,4-trioli și ciclohexan-1, 3, 5-trioli, fiecare grupă la rîndul său avînd mai mulți stereoizomeri. Toți compușii din această clasă au fost preparați prin sinteză.

C. din seria ciclopentanului au fost în general mult mai puțin studiați. Foarte răspîndiți în regnul vegetal sînt unii eteri monometilici ai inozitolilor, printre care cel mai des întîlniți

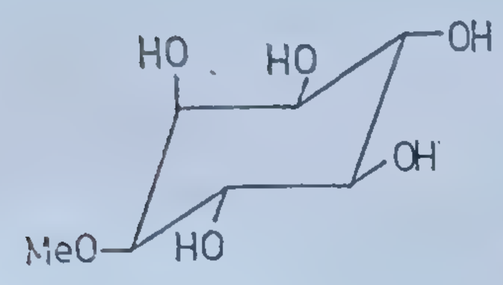
sînt : (+)-pinitolul (3), (−)-quebracitolul (4), (+)-bornesitolul (5), sequoitolul (6) și (+)-ononitolul (7) :



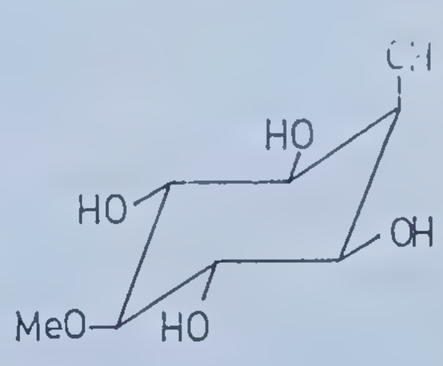
3



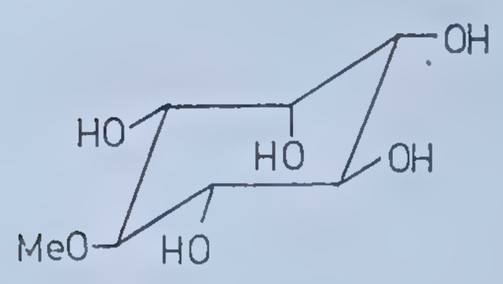
4



5



6



7

V. și *Inozitoli*

CICLIZAREA CAUCIUCURILOR, tratarea cauciucului *cis*-1,4-poliizoprenic (natural sau sintetic), în stare solidă, în soluție, sau sub formă de latex, cu acizi tari (H_2SO_4, acizi sulfonici aromatici sau clorurile acestora) sau cu catalizatori Friedel-Crafts ($SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$, BF_3 etc.), având ca efect micșorarea elasticității și formarea unui produs rășinos, cunoscut sub denumirea de *cauciuc ciclizat*. Produși similari se pot obține și prin încălzirea cauciucului *cis*-1, 4-poliizoprenic la 250—300°C, în absența oxigenului, sau prin dehidrohalogenarea cauciucului poliizoprenic hidroclorurat sau hidrobromurat, cu pulbere de zinc, dar aceste metode sînt inferioare în comparație cu prima. Cauciucul ciclizat are aceeași formulă empirică (C_5H_8) ca și poliizoprenul, caracterizîndu-se însă prin densitate, indice de refracție și punct de înmuiere mai ridicate și prin viscozitate intrinsecă și grad de nesaturare inferioare. În ceea ce privește mecanismul reacției de ciclizare a cauciucului, s-a admis cel care implică ioni de carboniu, propus pentru prima dată de Bloomfield, în anul 1943 (figura 1).

Au existat controverse în ceea ce privește structura cauciucului ciclizat și anume, dacă acesta conține cicluri de 6 atomi de carbon izolate, de tipul Ia—Ic, sau cicluri de 6 atomi de carbon condensate, de tipul II și III. Structura monociclică a fost propusă de D'Ianni și a fost confirmată de Gordon, bazîndu-se pe faptul că, prin reacția la întîmplare a perechilor de unități izoprenice, cauciucul natural total ciclizat trebuie să posede o nesaturare care reprezintă 57% din nesaturarea inițială a poliizoprenului, fapt confirmat experimental și de alți cercetători. S-a obținut însă și cauciuc ciclizat cu o nesaturare de numai 17% din cea inițială, ceea ce indică ormarea structurilor policiclice de tipul II și III, propuse

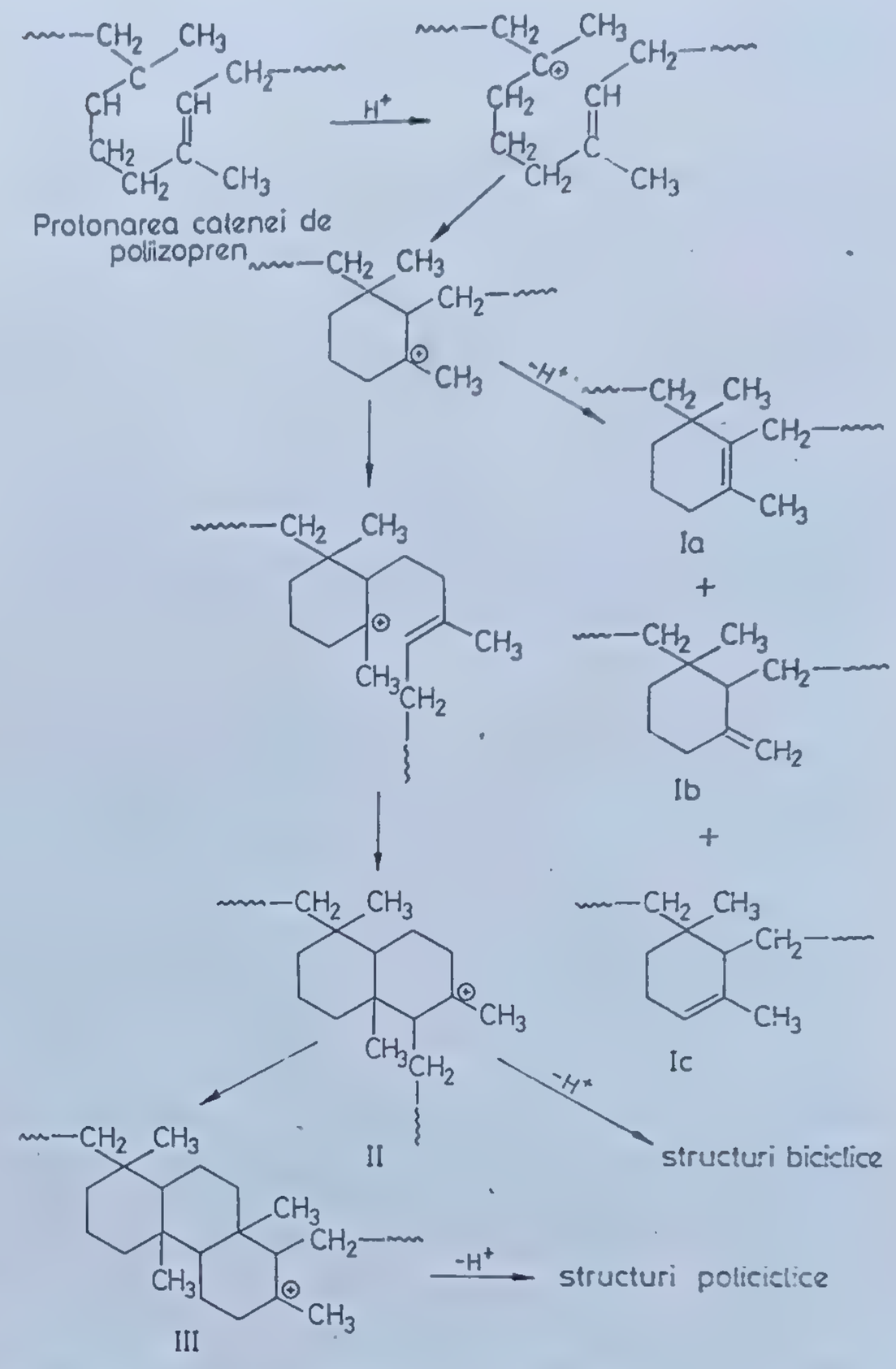


Fig. 1. Mecanismul reacției de ciclizare a cauciucului poliizoprenic.

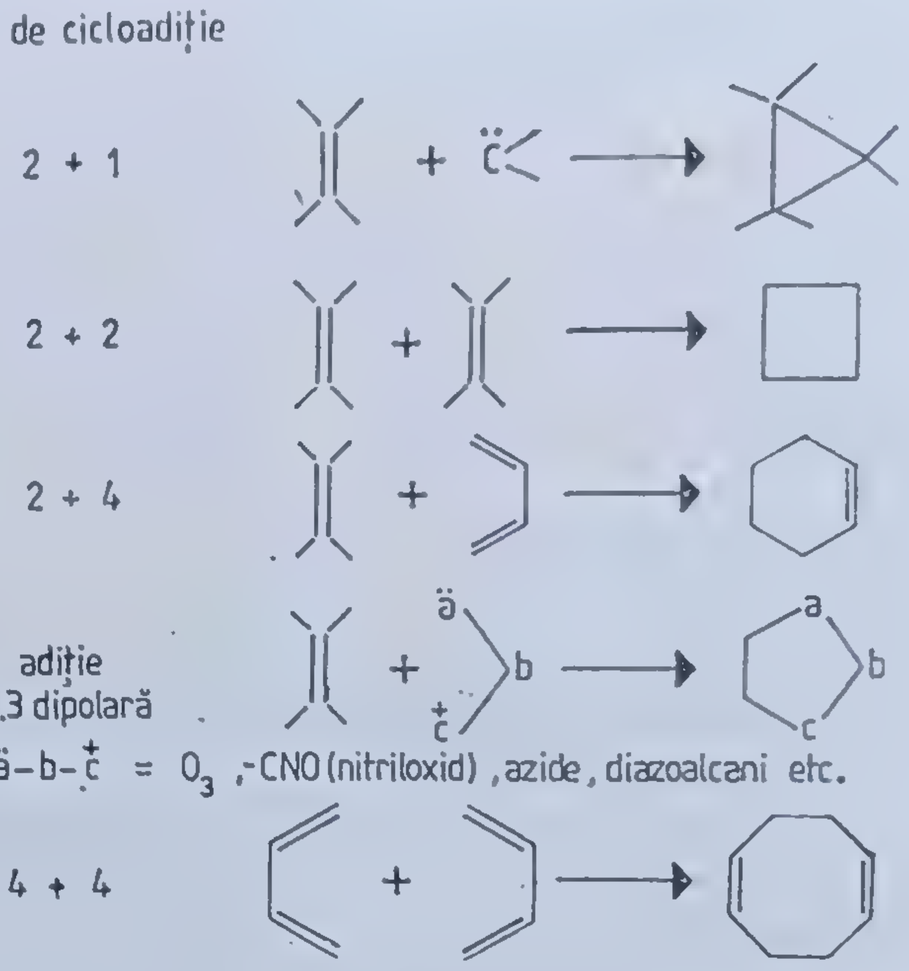
pentru prima dată de Van Veersen în 1950. Absența dublelor legături izolate de tip trialchiletenic, prezente în poliizopren, a fost demonstrată prin spectroscopie IR ; experimentele de degradare, precum și măsurătorile de RMN au confirmat prezența structurilor policiclice în cauciucul ciclizat. Ca o măsură a gradului de ciclizare poate fi utilizat *raportul de ciclizare*, obținut din spectrele RMN ale cauciucului ciclizat și care constă din raportul dintre aria protonilor $CH_3-C<$ (δ = = 0,86—1 p.p.m.) și aria totală a protonilor din cicluri de la $\delta = 0{,}19$ p.p.m. pentru structurile mono-, $\delta = 0{,}25$ p.p.m. pentru cele bi-, $\delta = 0{,}281$ p.p.m. pentru cele tri- și $\delta = 0{,}3$ p.p.m. pentru structurile tetracielice. Numărul mediu de cicluri raportat la un segment ciclizat variază între 1,5 și 6, depinzînd de condițiile de preparare ; se pare însă că predomină segmentele tricielice. În cazul utilizării $TiCl_4$ drept catalizator nu au fost observate izomerizări *cis-trans* în timpul procesului de ciclizare. C, solid se realizează amestecînd acizi sulfonici aromatici sau clorurile acestora cu cauciuc *cis*-1,4-poliizoprenic (natural sau sintetic), în malaxoare închise, după care, produsul astfel obținut se întinde în strat subțire și se încălzește timp de cîteva ore la 125°C. Acest proces poate fi accelerat considerabil prin adău-

garea unor materiale silicioase. Dacă se lucrează în prezență de exces de fenol, conținînd și puțin acid sulfuric sau acid fosforic, atunci ciclizarea este însoțită și de o reacție de degradare considerabilă. C. c. în soluție (dizolvant : xilen sau toluen) se realizează în prezență de acid *p*-toluensulfonic (7—14% față de polimer), încălzind amestecul de reacție la temperatura de reflux a solventului. Cantitățile mai mari de catalizator, mărirea duratei de reacție și temperaturile mai ridicate conduc la creșterea gradului de ciclizare. În unele cazuri se utilizează ca accelerator Aerosil 200, reducînd prin aceasta timpul de ciclizare și obținîndu-se polimeri cu grade de ciclizare ridicate. Datorită, probabil, reacțiilor secundare de reticulare se formează și o anumită cantitate de gel insolubil, care se îndepărtează prin filtrare. Cauciucul ciclizat se precipită din soluția filtrată cu metanol, apoi se usucă. Randamentul procedeului variază între 50 și 80%. C. c. se poate efectua și prin adăugare de acid sulfuric, într-un latex stabilizat în mod corespunzător. Dacă se lucrează la 100°C, după 2 h reacția este practic completă. Natura produșilor obținuți prin procedeele de mai sus variază considerabil, în funcție de condițiile de reacție. Astfel, cauciucul ciclizat poate fi obținut sub formă de pulbere, rășină casantă (punct de înmuiere 120—130°C, *d*. 980—990 kg/m³) sau sub formă de material dur asemănător balatei. Cauciucul ciclizat sau parțial ciclizat se utilizează în adezivi, lianți, agenți de ranforsare, la prepararea cernelurilor tipografice, la acoperirea suprafețelor pentru protecție împotriva agenților chimici, la confecționarea rolelor industriale pentru sarcină mare.
Polimerul biciclic, avînd 10% unități de izopren neciclizat și o dimensiune medie gravimetrică de 420—500 nm (prin G.P.C.), poate fi utilizat ca fotorezistent.

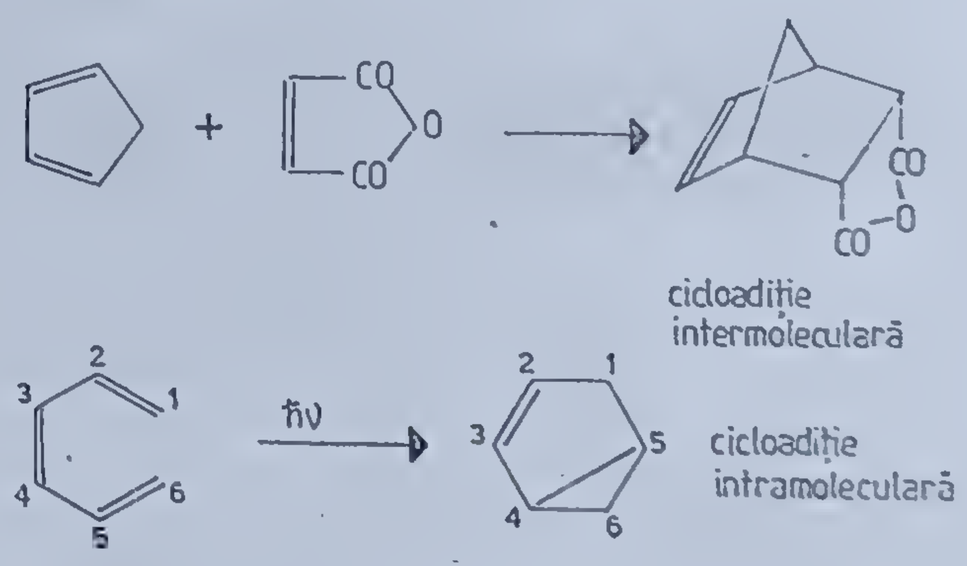
Bibl. : Staudinger, H., Widmer, W., *Helv. Chim. Acta 9*, 529 (1926) ; Geiger, E., Staudinger, H., *Helv. Chim. Acta 9*, 549 (1926) ; Bloomfield, G. M., *J. Chem. Soc.* **1943**, 289 ; D'Ianni, J. D., Naples, F.J., Marsh, J.W., Zarney, J. L., *Ind. Eng. Chem. 38*, 1171 (1946) ; Gordon, M., *Ind. Eng. Chem. 43*, 386 (1951) ; Gordon, M., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A* **204**, 569 (1951) ; Van Veersen, G. J., *Rec. Trav. Chim.* **69**, 1365 (1950) ; Naunton, W.J.S., *The Applied Science of Rubber*, Edward Arnold & Co., Ltd., London, 1961 ; Golub, M. A., Heller, J., *Can. J. Chim. 41*, 937 (1963) ; Agnihotri, K. R., Falcon, D. I., Frederiks, C. E., *J. Polym. Sci., A—1*, **10**, 1839 (1972) ; Agnihotri, K. R., Falcon, D. I., Hood, F. P., Lesoine, L. G., Needham, C. D., Offenbach, J. A., *Photogr. Sci. Eng.* **16**, 443 (1972) ; Ceaușescu, Elena, *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981.

CICLOADIȚIE, proces în care două sau mai multe legături multiple reacționînd formează un inel. De obicei, în reacția de c. sînt implicați electroni π care se transformă în legături noi de tip σ. În cazuri particulare, de exemplu în cazul carbenelor, transferul de electroni are loc din orbitali de tip *p*. Clasificarea c. se face după numărul electronilor π (sau *p*) oferiți de fiecare adend și care sînt implicați în reacție.

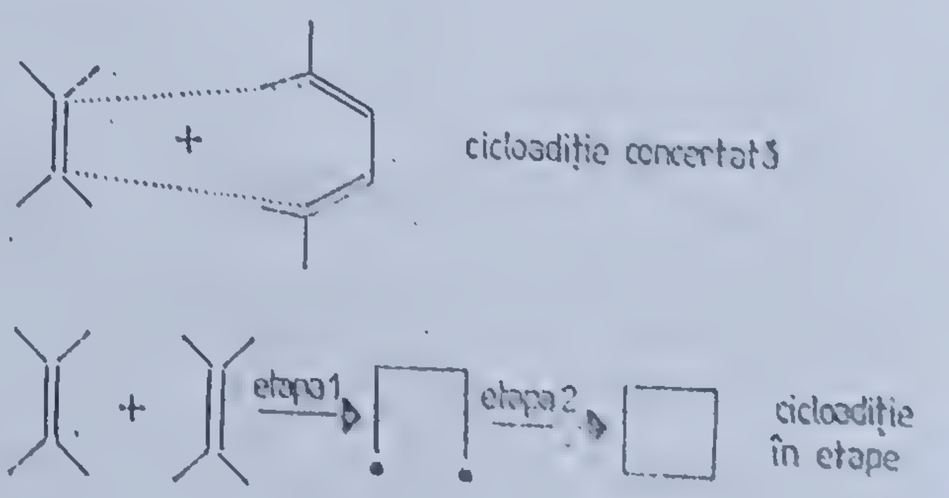
Tipul de cicloadiție



Reacția de c. este intermoleculară dacă acest proces are loc între două sau mai multe molecule. Cele mai multe exemple practice aparțin acestor categorii de reacții. Dacă c. are loc între legături multiple din cadrul aceleiași molecule, procesul este intramolecular.

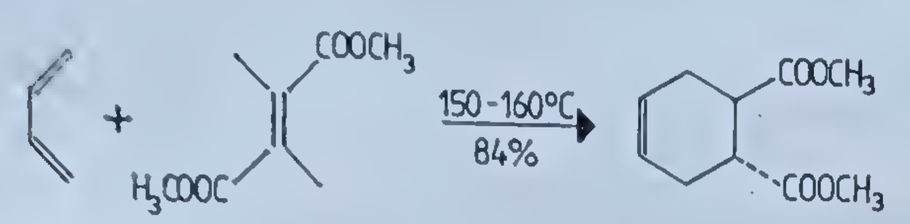


Reacțiile de c. decurg concertat sau în etape. Într-o reacție concertată legăturile se formează simultan, fără a fi însă necesar un sincronism. Într-o c. care decurge în etape, noile legături se formează succesiv, ceea ce determină apariția unor intermediari ionici sau radicalici.

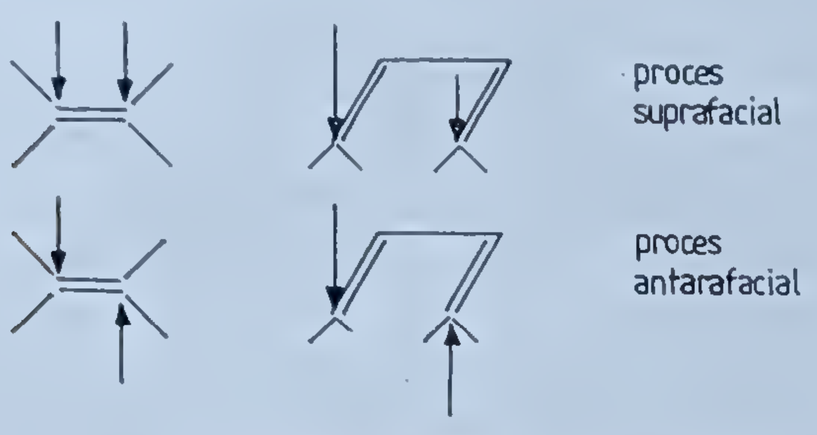


C. concertate fac parte din categoria reacțiilor pericielice, procese în care modificările legăturilor chimice au loc prin redistribuirea perechilor de electroni în cadrul unei bucle închise a orbitalilor care interacționează.

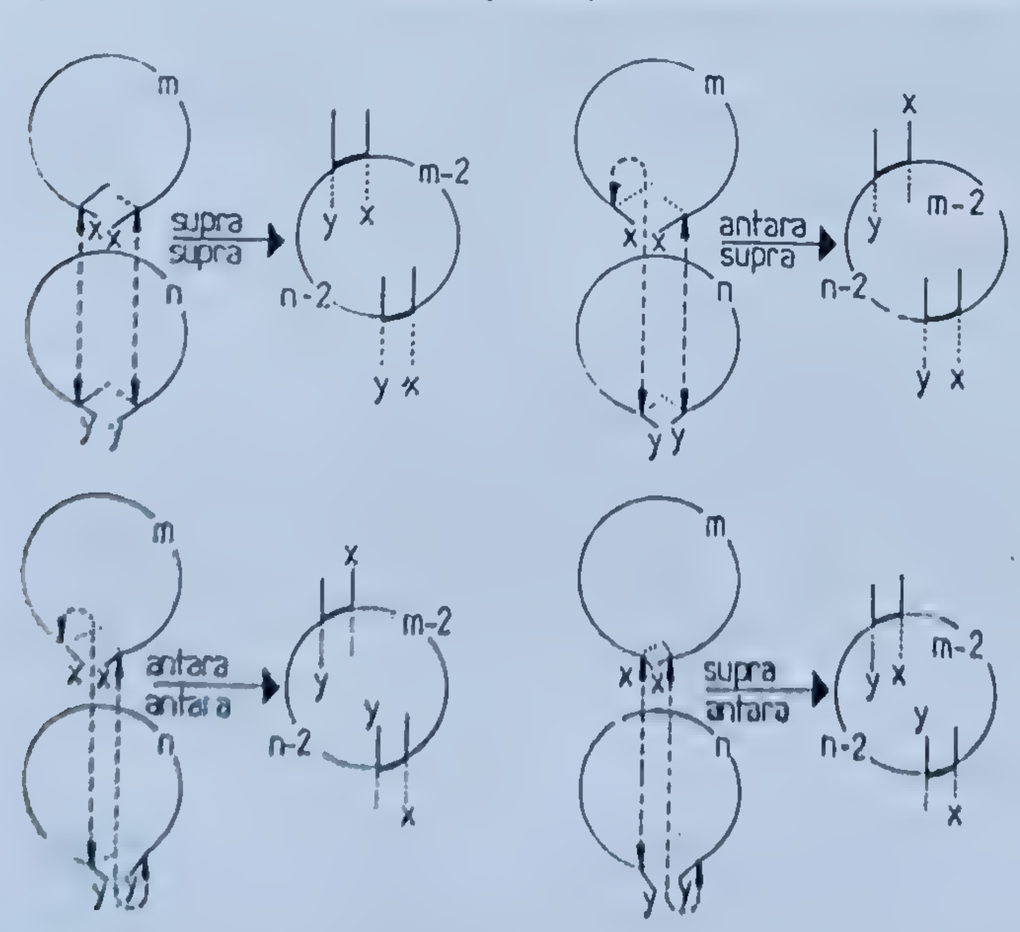
Din punct de vedere practic, sintezele chimice care implică reacții de **c.** concertate decurg cu o stereospecificitate ridicată, rezultînd exclusiv sau preponderent doar unul din stereoizomerii posibili. În reacțiile de **c.** decurgînd în etape se formează de obicei un amestec de stereoizomeri; astfel de reacții nu au deci valoare preparativă deosebită. Pentru definirea unei **c.** ca decurgînd concertat, în practică se aplică de obicei criteriul stereochimic. Atunci cînd reacția decurge cu o stereospecificitate înaltă se consideră ca necesară (dar insuficientă) acceptarea ideii că reacția a decurs concertat. Din punctul de vedere al cursului stereochimic, cele mai studiate reacții sînt sintezele dien (reacțiile Diels-Alder). În reacția butadienei cu esterul dimetilic al acidului fumaric rezultă esterul acidului ciclohexen-*trans*-4,5-dicarboxilic și deci configurația dublei legături din alchenă se regăsește în produsul de reacție:



Din punct de vedere steric, **c.** pot decurge pe aceeași parte a sistemului care suferă reacția, sau pe părțile opuse:



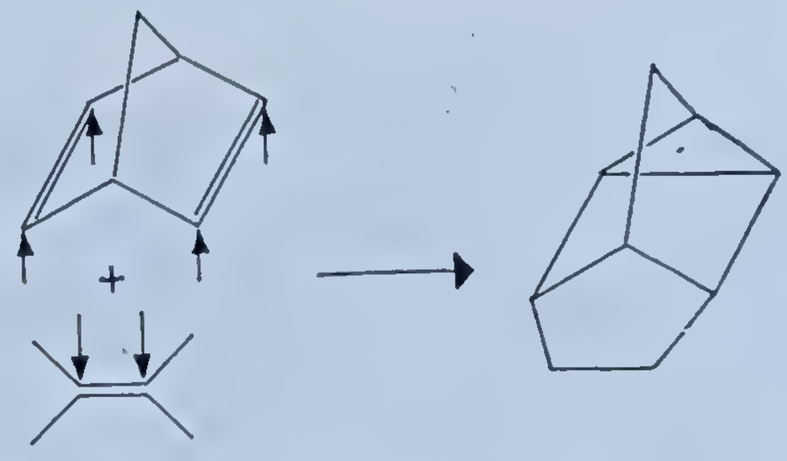
În cazul în care formarea sau ruperea legăturilor are loc pe aceeași parte a sistemului, procesul este *suprafacial (s)*. Dacă legăturile noi formate sau desfăcute se află pe părți opuse ale sistemului care reacționează, procesul de **c.** pe acea componentă (sau componente) decurge *antarafacial(a)*. Astfel, în reacția Diels-Alder, **c.** decurge suprafacial atît pe dienă cît și pe dienofilă, ceea ce este în concordanță cu cursul steric observat pentru această **c.** În cazul **c.** dintre două componente diferite, în funcție de modul în care decurge adiția, se pot imagina următoarele patru situații prin care, așa cum se observă, rezultă produși cu stereochimie diferită:



Aplicînd principiul conservării simetriei orbitalilor, Woodward și Hoffmann (1965), în cazul reacțiilor de **c.** care decurg după mecanism concertat, au stabilit următoarele reguli de selecție:

$m + n$	Reacții permise termic	Reacții permise fotochimic
$4q$	$m_s + n_a$ $m_a + n_s$	$m_s + n_s$ $m_a + n_a$
$4q + 2$	$m_s + n_s$ $m_a + n_a$	$m_s + n_a$ $m_a + n_s$

unde m și n reprezintă numărul centrelor din componentele care adiționează. În cazul **c.** cu mai multe componente reacția poate decurge după modurile *s* sau *a* pe toate componentele implicate. Astfel, adiția unei alchene la biciloheptadienă este o **c.** $2_s + 2_s + 2_s$, fiind o **c.** termic permisă:



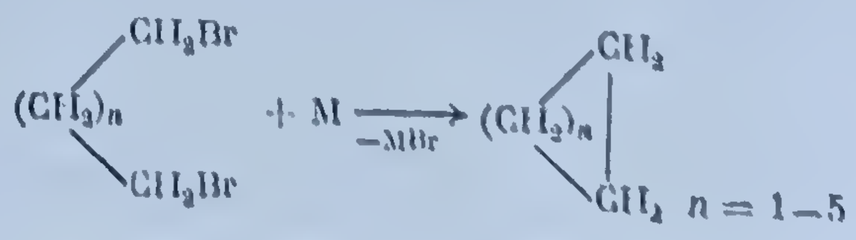
CICLOALCANI, hidrocarburi ciclice saturate, numite și cicloparafine, cu formula generală C_nH_{2n}, izomere cu alchenele, dar manifestînd proprietăți foarte asemănătoare cu alcanii. Numele **c.** se formează adăugînd prefixul *ciclo* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon.

Clasificare. În funcție de mărimea ciclului, **c.** se împart în **c.** cu inele mici (C_3—C_4), cu inele normale (C_5—C_7), cu inele medii (C_8—C_{12}) și cu inele mari sau macrocicluri ($>C_{12}$).

Stare naturală. Numeroși **c.** se găsesc în cantități mari în petrol. Aceștia au căpătat numele de naftene. Ciclohexanul și derivații săi au fost identificați și izolați din petrol de Beilstein și Kurbatov (1880), iar ciclopentanii de Markovnikov și Oglobin (1881). Compoziția petrolului românesc și prezența **c.** au fost stabilite prima dată de P. Poni (1900). **C.** cel mai frecvent găsiți în petrol sînt mono-, di- și trimetilciclopentani și ciclohexani, precum și monoetilderivații respectivi.

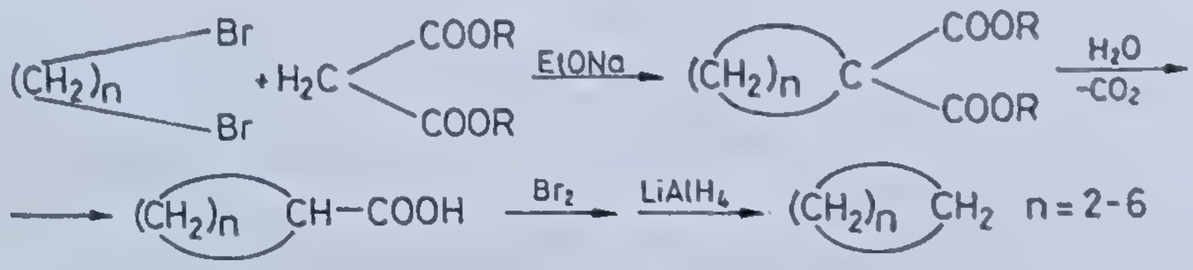
Metode de preparare. Cele mai multe metode de preparare ale **c.** se bazează pe reacția de ciclizare a unui compus aciclic funcționalizat. Rezultatele cele mai bune se obțin la sinteza ciclurilor de 5 și 6 atomi de carbon și majoritatea metodelor conduc la asemenea structuri.

— Dibromoalcanii dau reacții intramoleculare de tip Wurtz, la tratarea cu metale alcaline (Li, Na) (metoda Freund), sau cu zinc (metoda Gustavson):



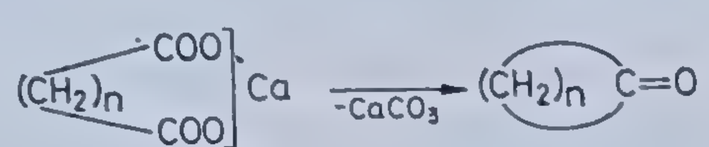
Procedeul nu este aplicabil la sinteza ciclobutanului, acesta formîndu-se în cantitate foarte mică (7%), alături de *n*-butan, care este produsul principal. De asemenea, prin această metodă nu se pot prepara cicluri mai mari de 7 atomi și chiar cicloheptanul se obține cu randamente mici.

— α, ω-Dibromoalcanii reacționează cu esterul malonic sau acetilacetic, în prezență de alcoxizi alcalini, și formează derivați aliciclici (metoda Perkin jr. 1883):



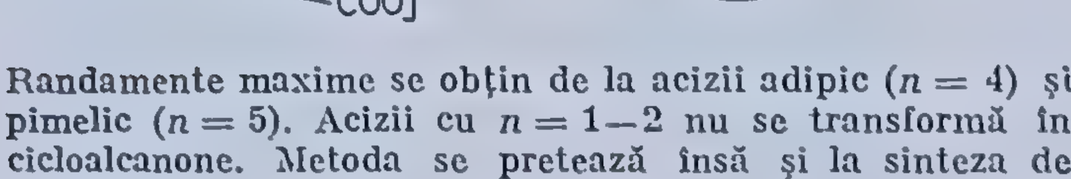
Metoda se poate aplica pentru sinteza de cicluri cu cel mult 7 atomi de carbon.

— Prin distilarea uscată a sărurilor de calciu sau de bariu ale acizilor dicarboxilici se formează cetone ciclice cu un atom de carbon mai puțin (Wislicenus. 1883).



Randamente maxime se obțin de la acizii adipic ($n = 4$) și pimelic ($n = 5$). Acizii cu $n = 1-2$ nu se transformă în cicloalcanone. Metoda se pretează însă și la sinteza de cicluri mai mari. Cetonele rezultate se transformă în hidrocarburi fie direct prin reducere Clemmensen (Zn + HCl), fie prin reducere parțială la alcool, deshidratare la cicloalchenă, urmată de hidrogenarea cicloalchenei.

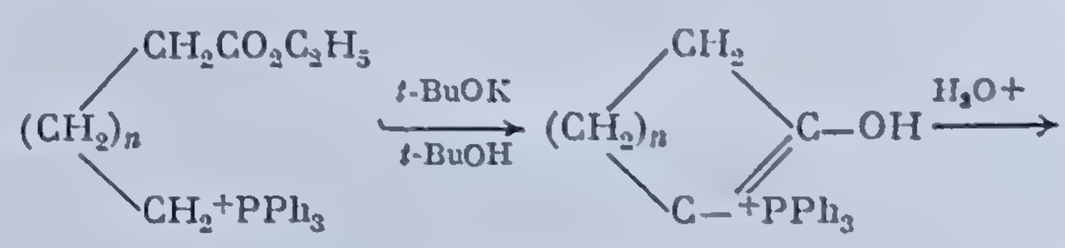
Esterii acizilor dicarboxilici participă într-o reacție de condensare intramoleculară de tip Claisen, în prezență de alcoxizi alcalini sau de sodiu metalic, și formează β-cetoesteri ciclici (Dieckmann, 1894). Ușurința de ciclizare depinde de natura substituentului din poziția α și scade în ordinea H > CH_3 > > C_2H_5. Lungirea ulterioară a lanțului nu mai influențează viteza de reacție. Hidroliza esterului este însoțită de o decarboxilare spontană, rezultînd ciclanone:



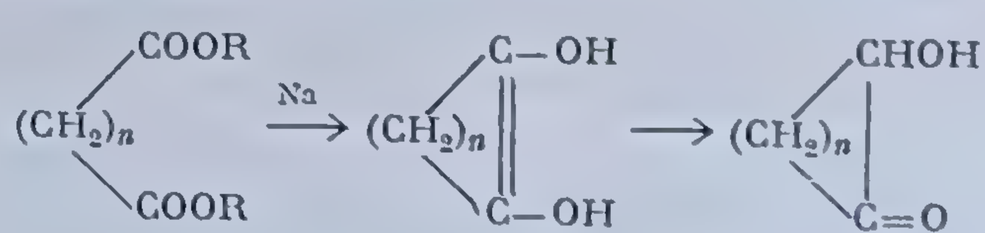
De regulă, în această reacție de condensare randamentele sînt maxime la ciclurile de 5 și 6 atomi, dar se pot obține și cicluri mai mari. În continuare, ciclanona se transformă în c. printr-una din metodele uzuale amintite mai înainte. Aplicînd metoda ultradiluțiilor (K. Ziegler, 1933) se pot obține prin acest procedeu randamente de cca 80% și la sinteza ciclurilor mari cu 12—20 atomi.

— Prin condensarea esterului oxalic cu ester glutaric (sau derivați ai acestuia) rezultă derivați de ciclopentandionă cu randamente de 50—70% (metoda Dieckmann-Komppa).

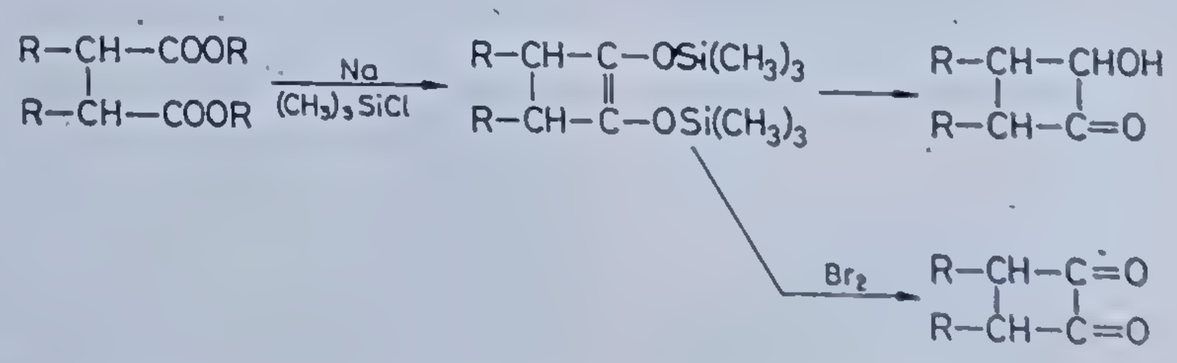
— Un procedeu înrudit pentru sinteza cetonelor ciclice este metoda House-Babad (1963) de ciclizare a sărurilor de fosfoniu:



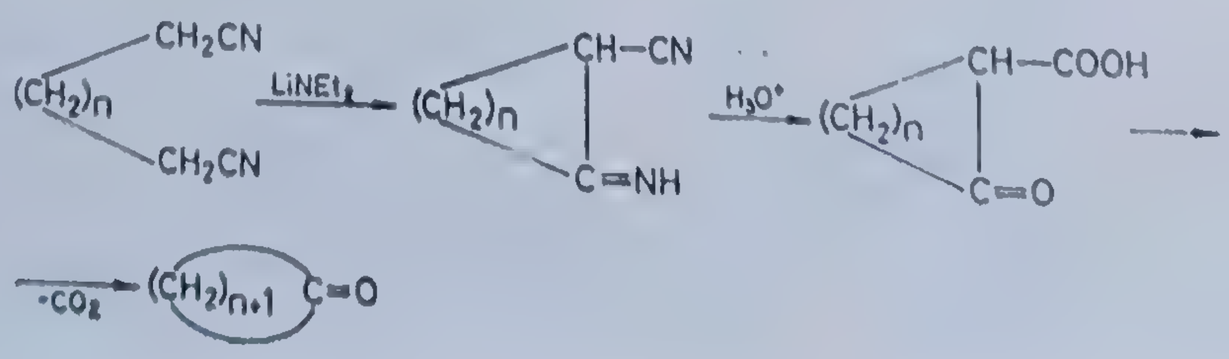
— Esterii acizilor dicarboxilici pot participa și în reacția de condensare aciloinică prin tratare cu sodiu metalic:



Reacția are loc numai începînd cu acidul glutaric. O variantă mai nouă constă în efectuarea reacției în prezență de trimetilclorosilan. Intermediar se formează un disililoxiderivat care fie trece în aciloină, fie se tratează cu brom și se transformă în dicetonă, ambii produși conducînd în final la c. Metoda se pretează la sinteza de ciclobutani (Bloomfield, 1968):

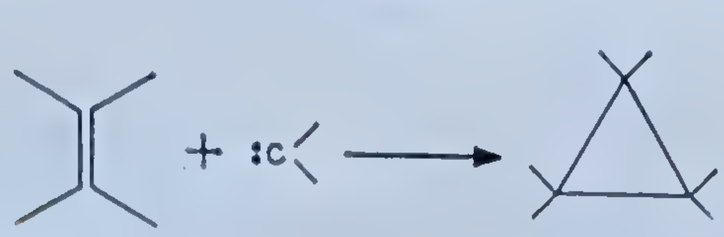


— α, ω-Dinitrilii se ciclizează în prezența bazelor, rezultînd iminonitrili ciclici (metoda Thorpe-Ziegler), care în final se transformă în ciclanone:



— Reacţiile de cicloadiţie reprezintă un grup de metode cu aplicaţii largi, la sinteza unor cicluri definite. În cicloadiţii sînt cuprinse reacţiile care se desfăşoară fără eliminare, avînd ca rezultat formarea unui sistem ciclic, după schema :

Aceste reacţii se clasifică după numărul de atomi de carbon care participă la formarea ciclului din fiecare reactant. — Cicloadiţii-[2 + 1] (reacţia de ciclopropanare), care constă din adiţia unei carbene sau a unui carbenoid la o alchenă :



Carbenele sau carbenoizii utilizaţi în reacţia de ciclopropanare sînt cel mai frecvent generaţi prin descompunere fotochimică sau în prezenţă de săruri de cupru ale diazoderivaţilor alifatici (diazometan, acid diazoacetic).

— Un alt agent de ciclopropanare este reactivul Simmons-Smith (1958) — iodură de metilen în prezenţă de cuplu Zn—Cu sau Zn—Ag, în soluţie eterică. Intermediar se formează iodura de iodometilenzinc. Reacţia decurge stereospecific, cu formarea produsului de adiţie *cis*. Alte halogenuri de metilen nu reacţionează :

$$R-CH=CH-R + CH_2I_2 \xrightarrow{Zn-Cu} R-\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle CH-CH-R}{\diagdown\ \diagup}}$$

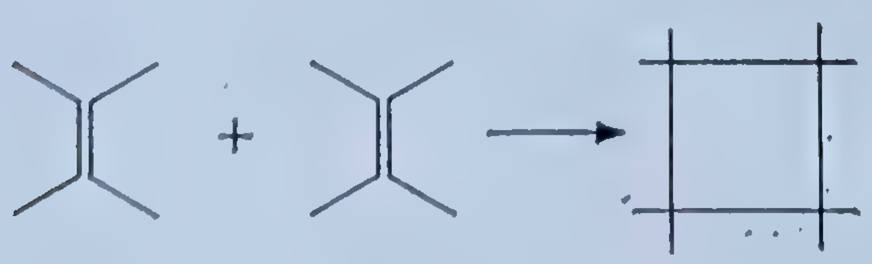
Randamente mai bune se obţin cu bis-iodometilzinc.

— Metoda Ipatiev de ciclopropanare constă în ciclocondensarea 1,4-dibromo-2-alchenelor cu ester malonic sodat :

$$Br-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}H-Br + NaCH(CO_2CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow - CH=\overset{|}{C}-\underset{\displaystyle C(CO_2CH_3)_2}{\overset{|}{C}\diagdown\ \diagup}-CH-$$

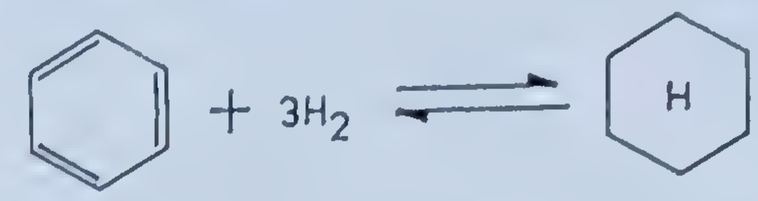
— Cicloadiţii-[2+2] — ciclodimerizarea fotochimică a alchenelor reactive cu formare de ciclobutani :



În asemenea reacţii participă doar alchenele reactive, cetonele, alenele, unii acizi α, β-nesaturaţi (de exemplu acid cinamic), fluoroalchenele, acestea din urmă fiind foarte reactive şi putînd reacţiona chiar şi cu alchene simple :

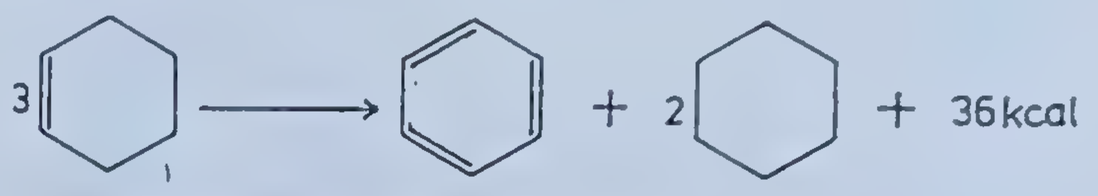
$$\begin{matrix} F_2C & CH_2 \\ \| & \| \\ F_2C & CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} F_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ F_2C-CH_2 \end{matrix}$$

— Un procedeu specific pentru prepararea ciclohexanului şi a derivaţilor lui este hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor aromatice mononucleare, ceea ce a determinat denumirea de hidroaromate dată ciclohexanilor. Reacţia de hidrogenare a aromatelor este reversibilă :



Procesul decurge cantitativ spre formarea de c. la temperaturi mai joase (80 — 180°C/Ni şi 50°C/Pt, Pd), iar la temperaturi de circa 300°C are loc dehidrogenarea (Sabatier, 1901 ; Zelinski şi Kazanski, 1936).

— Procesul cunoscut sub numele de „cataliza ireversibilă a lui Zelinski" constă în trecerea ciclohexenei peste un catalizator de Pt/C, formînd un amestec de ciclohexan şi benzen şi în care se degajă 36 kcal/mol benzen :



Proprietăţi fizice. Primii doi termeni, ciclopropanul şi ciclobutanul, sînt gaze, compuşii C_3-C_{11} sînt lichizi, iar începînd de la C_{12} sînt solizi. C. au temperaturi de fierbere şi de topire mai ridicate decît alcanii şi alchenele cu acelaşi număr de atomi de carbon. Densitatea c. este subunitară, dar mai mare ca la alcanii normali. C. sînt insolubili în apă, dar solubili în majoritatea solvenţilor organici. Termenii lichizi au miros de petrol.

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor cicloalcani

Cicloalcani	p.t.,°C	p.f., °C/mm Hg	d_4^{20}
Ciclopropan	−126,9	−33,3 /760	0,689(−40°C)
Ciclobutan	− 90,7	+12,9/760	0,703
Ciclopentan	− 93,8	49,3/760	0,751
Ciclohexan	+ 6,5	80,7/760	0,779
Cicloheptan	− 12	117/760	0,810
Ciclooctan	+ 14,2	146/760	0,839
Ciclononan	10,8	178,4/760	0,850
Ciclodecan	9,6	201/760	0,8575
Cicloundecan	− 7,3	91/12	0,859
Ciclododecan	+ 61	118/18	0,832 (60°C)
Ciclotridecan	18	112/9	0,860
Ciclotetradecan	53	143/16	0,828(75°C)
Ciclopentadecan	37	110/1	0,825 (75°C)
Ciclohexadecan	57	170/20	0,822 (75°C)
Cicloheptadecan	63	115/0,3	0,821 (75°C)
Cicloctadecan	72	165/2	0,820 (75°C)
Cicloeicosan	58,5	170/0,3	
Ciclodocosan	45	212/760	0,817 (75°C)
Ciclotricosan	49	177/0,4	0,825 (64°C)
Ciclotetracosan	46	222/0,6	
Ciclohexacosan	43	218/0,5	0,847
Cicloctacosan	47	213/0,25	0,813
Ciclononacosan	46	215/1,1	0,817 (75°C)
Ciclotriacontan	56	230/0,2	0,819 (75°C)
Ciclodotriacontan	59		0,826 (76°C)
Ciclotetratriacontan	66	230/0,3	0,823 (76°C)

Structură. Prima încercare de explicare a structurii c. care să se coreleze cu proprietăţile chimice pe care le manifestă a fost făcută de A. Baeyer în 1885, prin cunoscuta teorie a tensiunii ciclurilor. Baeyer pleacă de la ipoteza că toţi c.

au o structură plană şi că deci unghiul dintre valenţele atomilor de carbon se modifică faţă de valoarea sa normală din alcani de 109°28'. Această modificare a unghiului valenţelor provoacă o tensiune proporţională cu mărimea abaterii :

ciclopropan	24°44'
ciclobutan	9°44'
ciclopentan	0°44'
ciclohexan	— 5°16'
cicloheptan	— 9°56'
ciclooctan	— 23°16'

În realitate, tensiunea ciclurilor variază în ordinea : 3 > 4 > > 5 > 6 < 7 < 8 < 9 < 10 > 11 > 12. De aici rezultă că ciclohexanul este netensionat, iar, dintre ciclurile medii, ciclodecanul este cel mai tensionat. Acest lucru este evidenţiat şi de valorile căldurilor de ardere ale .e. (tabelul 2) şi ale căldurilor de formare a acestora (tabelul 3). Pentru o grupă CH_2 în alcani, $\Delta H_f^\circ = -4{,}9$ kcal/mol, astfel că valoarea

Tabelul 2

Căldurile de ardere ale unor cicloalcani

Cicloalcani	$-\Delta H_c$ kcal · mol^{-1}	ΔH_{CH_2} kcal/CH_2	$\Delta H_{CH_2} - 157{,}4^{*)}$ kcal
Ciclopropan	499,8	166,6	9,2
Ciclobutan	655,8	163,9	6,5
Ciclopentan	793,6	158,7	1,3
Ciclohexan	944,5	157,4	0
Cicloheptan	1108,0	158,3	0,9
Ciclooctan	1268,8	158,6	1,2
Ciclononan	1428,3	158,7	1,3

*) Căldura de ardere a unei grupe CH_2 dintr-un alcan

$\Delta\Delta H$ (tabelul 3, ultima coloană) este o măsură a tensiunii în ciclu. Într-adevăr, în ciclurile de 3, 4 şi 5 atomi, mărimea distorsiunii unghiului de valenţă concordă cu reactivitatea ciclului. Teoria tensiunii se poate extinde şi la etenă dacă

Tabelul 3

Căldurile de formare ale unor cicloalcani

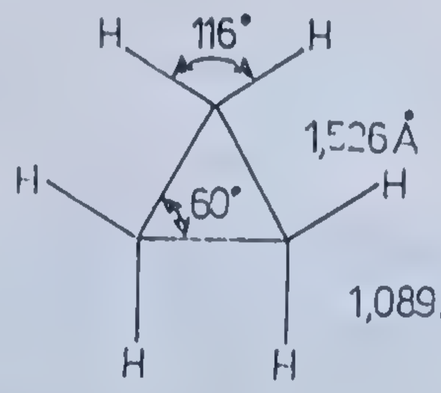
Cicloalcani	ΔH_f° kcal · mol^{-1}	$\Delta H_f^\circ/CH_2$ kcal	$\Delta\Delta H$ kcal
Ciclopropan	+12,7	+4,2	9,1
Ciclobutan	+ 6,8	+1,7	6,6
Ciclopentan	−18,4	−3,7	1,2
Ciclohexan	−29,5	−4,9	0
Cicloheptan	−28,2	−4,0	0,9
Ciclooctan	−20,7	−3,7	1,2
Ciclononan	−31,7	−3,5	1,4
Ciclodecan	−36,9	−3,7	1,2
Cicloundecan	−42,9	−3,9	1,0
Ciclododecan	−55,0	−4,0	0,3
Ciclopentadecan	−72,0	−4,8	0,1
Ciclohexadecan	−76,9	−4,8	0,1

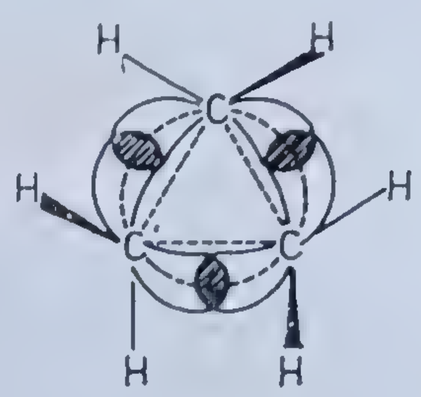
se consideră că ar fi un sistem ciclic constituit din doi atomi. Ipoteza pare să fie verificată de corelarea temperaturii de hidrogenoliză pe catalizator de nichel care creşte cu scăderea tensiunii angulare :

etenă	40°C
ciclopropan	100°
ciclobutan	180°
ciclopentan	300°

În realitate, o conformaţie plană rigidă, aşa cum prevede teoria clasică a lui Baeyer, nu prezintă decît ciclopropanul. Ciclobutanul şi ciclopentanul sînt neplane, datorită apariţiei interacţiunilor de eclipsare care măresc tensiunea în ciclu. Această tensiune suplimentară a fost numită tensiune Pitzer sau torsională. Pentru a explica lipsa de tensiune a ciclohexanului, Sachse (1890) şi Mohr (1918) fac presupunerea, confirmată ulterior, că ciclurile de 6 şi mai mulţi atomi de carbon nu au structuri plane, ci au structuri spaţiale, lipsite de tensiune angulară. Astfel, s-au imaginat cele două configuraţii posibile — scaun şi baie — ale ciclohexanului. Ipoteza lui Sachse-Mohr nu explică însă tensiunile care apar la ciclurile medii, $C_7 - C_{11}$.

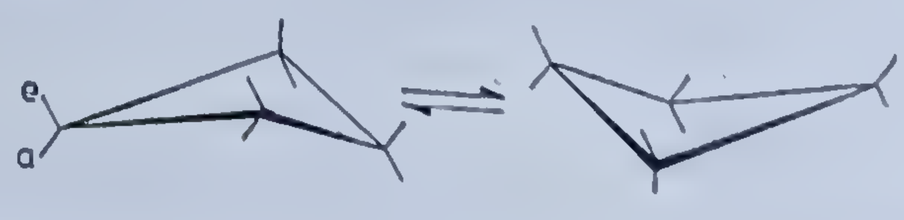
Ciclopropan



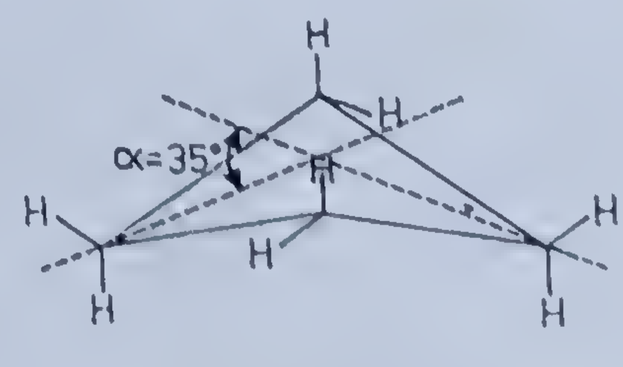


Lungimea legăturilor carbon-carbon din ciclopropan este 1,526 Å, ceva mai scurtă decît lungimea legăturii carbon—carbon din alcani (1,54 Å). Din calcule mecano-cuantice s-a stabilit că orbitalii care formează legături carbon—carbon sînt mai puţin deviaţi decît pînă la 60° — unghiul unui triunghi echilateral — iar densitatea maximă de electroni nu este concentrată de-a lungul dreptei ce uneşte nucleele celor doi atomi de carbon, ci în afara ciclului, ceea ce ar crea o legătură curbă (sau „tip banană"). În legătura carbon—carbon, atomul de carbon s-ar afla într-o stare de hibridizare mai bogată în orbital *p*, iar în legătura carbon—hidrogen într-o stare de hibridizare mai bogată în orbital *s*, în raport cu o hibridizare sp^3 normală. Unghiul legăturii carbon—hidrogen este 116°, iar lungimea legăturii C—H este 1,089 Å. Această structură explică în parte caracterul parţial nesaturat al ciclopropanului (V. şi *Ciclopropan*).

Ciclobutan

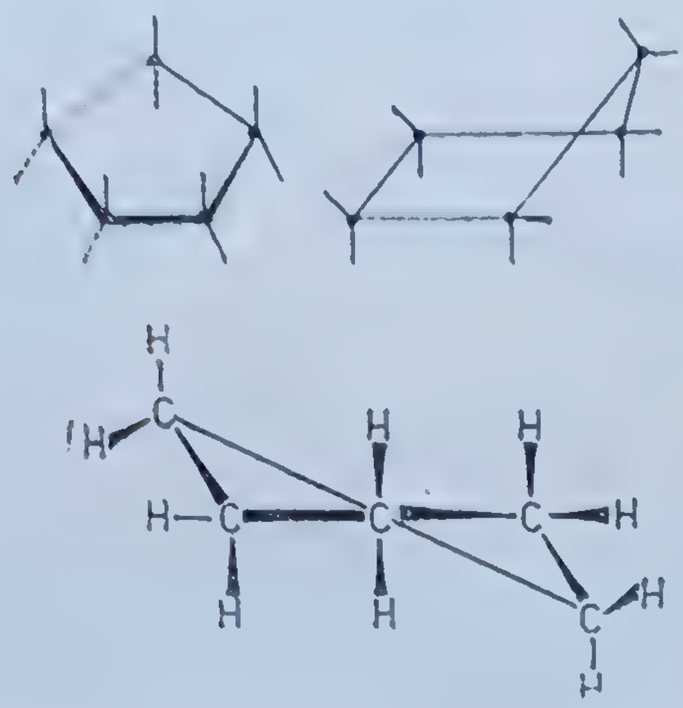


Pentru a reduce tensiunea Pitzer, ciclobutanul adoptă o conformaţie pliată *(puckered)*, cu o simetrie D_{2d}. După Dunitz şi Schomaker (1952) unghiul diedru format prin întretăierea celor două planuri formate din cîte 3 atomi de carbon este 35° :



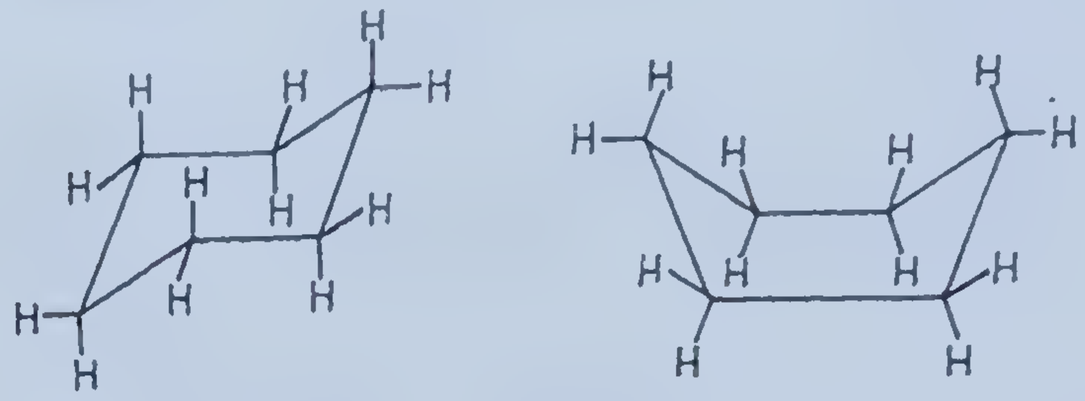
Lungimea legăturilor carbon—carbon din ciclobutan este 1,568 Å. O contribuţie importantă la această lungime neobişnuit de mare a legăturii o are şi repulsia exercitată de atomii de carbon din poziţiile diagonale a căror distanţă este doar 2,2 Å, valoarea normală dintr-un alcan fiind 2,54 Å. Atomii de hidrogen din ciclobutan au orientări pseudoaxiale şi pseudoecuatoriale.

Ciclopentan



Inelul ciclopentanului nu este plan, datorită respingerii exercitate de legăturile C—H din grupele vecine, care se găsesc într-o conformație *sin*-eclipsată, energetic defavorizată. Aceste respingeri provoacă forțe de torsiune care obligă ieșirea din plan a unui atom de carbon cu cca 0,75 Å, micșorînd astfel tensiunea de eclipsare a legăturilor carbon—hidrogen (tensiunea Pitzer) și adoptînd o configurație plic *(envelope)*, cu unghiuri de valență mai tensionate (105°). În această conformație plic rămîne doar o singură legătură eclipsată. Există 5 asemenea conformații posibile, în care fiecare atom de carbon iese pe rînd din planul celorlalți patru printr-o mișcare continuă numită pseudorotație. S-a mai acceptat și o altă conformație deformată, semiscaun (twistată), în care 3 atomi formează un plan, iar ceilalți doi se află în afara planului. Ambele conformații sînt simetrice. Conformația plic are o simetrie C_s (plan de simetrie perpendicular pe centrul ciclului), iar forma semiscaun are o simetrie C_2 chirală (axă dublă de simetrie care trece prin mijlocul planului format din cei trei atomi de carbon). Conformația plană ar prezenta o simetrie D_{5h}. În aceste forme deformate ale inelului de 5 atomi se reduc interacțiunile Pitzer, dar se modifică unghiurile, ceea ce provoacă o creștere a tensiunii angulare și de aceea conformațiile deformate au numai 4—5 kcal/mol mai puțin decît conformația plană. În conformațiile deformate, atomii de hidrogen nu mai sînt echivalenți și adoptă orientări pseudoaxiale și pseudoecuatoriale.

Ciclohexan



Structura spațială a ciclohexanului, în care toți atomii de carbon să aibă unghiuri de valență normale de 109°28′, poate exista sub forma a doi conformeri : scaun și baie, dintre care prima este cea adoptată de moleculă. În conformerul scaun, cu simetrie D_{3d}, toate grupele CH_2 au o configurație reciproc intercalată, pe cînd în conformerul baie, cu simetrie C_{2v}, există patru grupe CH_2 eclipsate, ceea ce implică o tensiune de eclipsare. Cele două grupe CH_2 care ies din planul celorlalte legături sînt singurele care se află în poziții intercalate cu grupele vecine, dar sînt la o distanță de 1,83 Å, mai apropiate decît suma razelor Van der Waals (2,5 Å). În forma scaun, fiecare grup de atomi se găsește în conformația gauche a *n*-butanului, ceea ce reprezintă o energie de $6 \times 0{,}8 = 4{,}8$ kcal/mol. În forma baie există două perechi de legături eclipsate, ca în *n*-butanul sin-periplanar, și patru interacțiuni gauche, ceea ce reprezintă o energie de $2 \times 4{,}2 + 4 \times 0{,}8 = 11{,}6$ kcal/mol. Din acest calcul simplu rezultă că diferența de stabilitate dintre conformerii scaun și baie este 6,8 kcal/mol. Din acest motiv, nici un derivat al ciclohexanului nu apare în forma baie. În cursul unei conversii conformaționale de la un conformer scaun la un alt conformer scaun echivalent energetic se trece printr-o serie de conformații mai bogate în energie decît conformerul scaun. Bariera de energie maximă 10,5 kcal/mol este la conversia conformerului scaun la semiscaun în care, datorită planarizării celor 5 atomi de carbon,

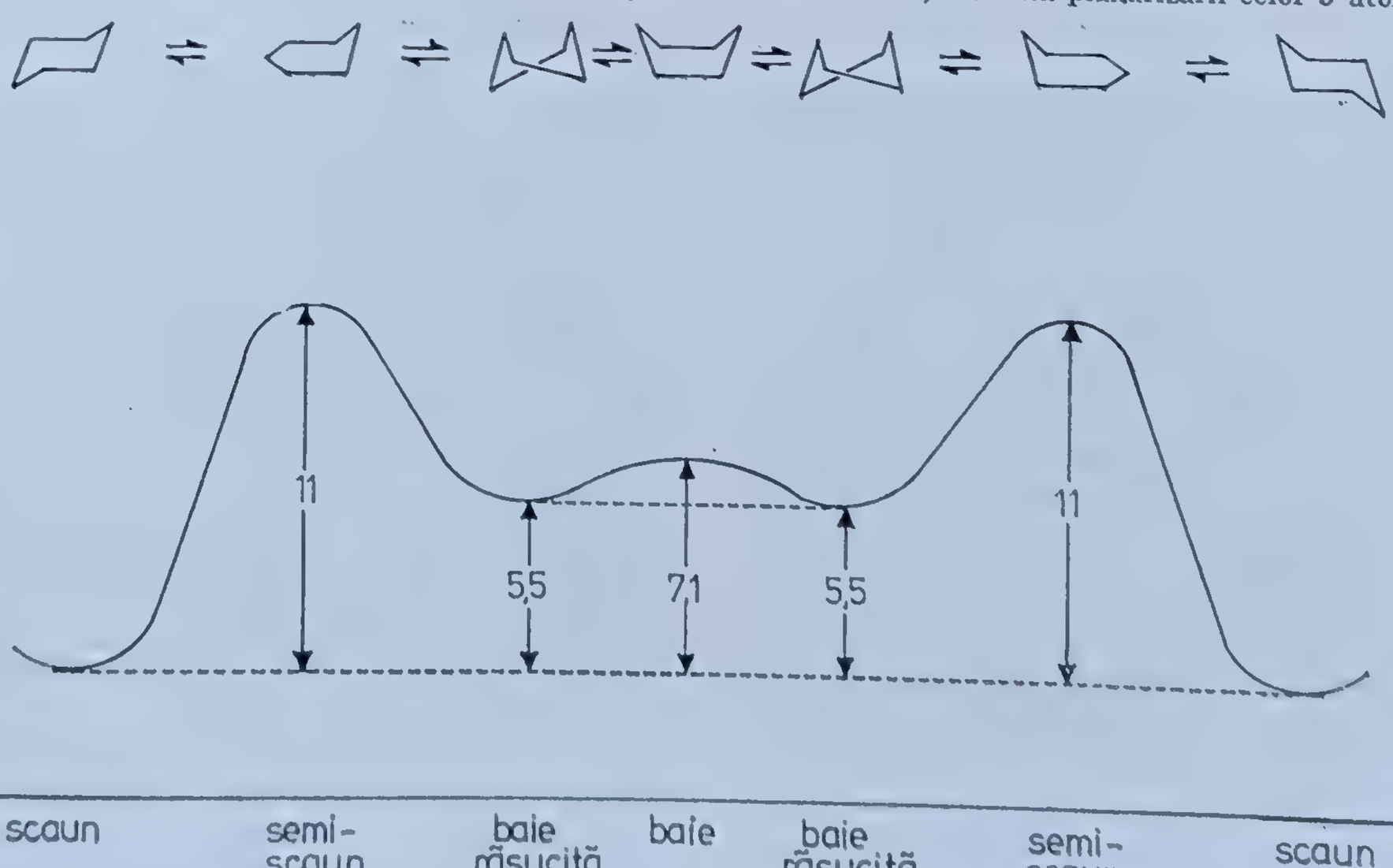
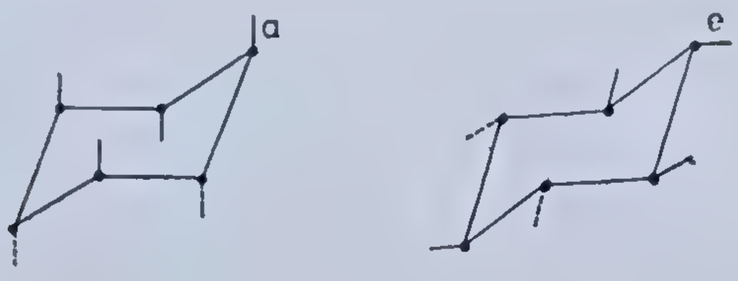


Fig. 1. Variația energiei potențiale a ciclohexanului în cursul interconversiei formelor scaun.

apar noi tensiuni angulare şi torsionale. Din date de spectroscopie Raman şi de difracţie electronică, Hassel (1941) a putut stabili că, la temperatura camerei, ciclohexanul este o specie conformaţional omogenă. Diferenţa mică de energie dintre cei doi conformeri nu permite izolarea lor. Aşa cum rezultă din grupul de simetrie D_{3d} al conformaţiei scaun legăturile carbon-hidrogen au orientări diferite — şase legături C—H, numite *ecuatoriale* (notate *e*), sînt orientate aproximativ paralel cu planul care trece prin mijlocul legăturilor carbon-carbon. Alte şase legături C—H, numite *axiale* (notate *a*), sînt orientate perpendicular pe acest plan, alternativ deasupra şi dedesubtul planului (Kohlrausch, 1936 ; Hassel, 1943 ; Pitzer, 1947).



Derivaţii monosubstituiţi ai ciclohexanului pot exista sub forma a doi conformeri scaun, cu orientare ecuatorială sau axială a substituentului. Metilciclohexanul se află într-un echilibru conformaţional rapid, datorită rotaţiei libere în jurul legăturilor carbon-carbon din ciclu. La temperatura camerei, echilibrul conformaţional este 95 :5 ecuatorial :axial. Conformerul ecuatorial este mai stabil cu cca 1,6—1,8 kcal/mol, deoarece în conformerul axial se produc interferenţe ale substituentului cu atomii de hidrogen din poziţiile 3 şi 5 orientaţi axial de aceeaşi parte. Orientarea ecuatorială a substituentului a fost dovedită experimental prin date de difracţie de electroni (Hassel, 1953). Energia conformaţională creşte proporţional cu volumul substituentului :

metil	1,6 kcal/mol
etil	1,9
izopropil	2,1
t-butil	5,0

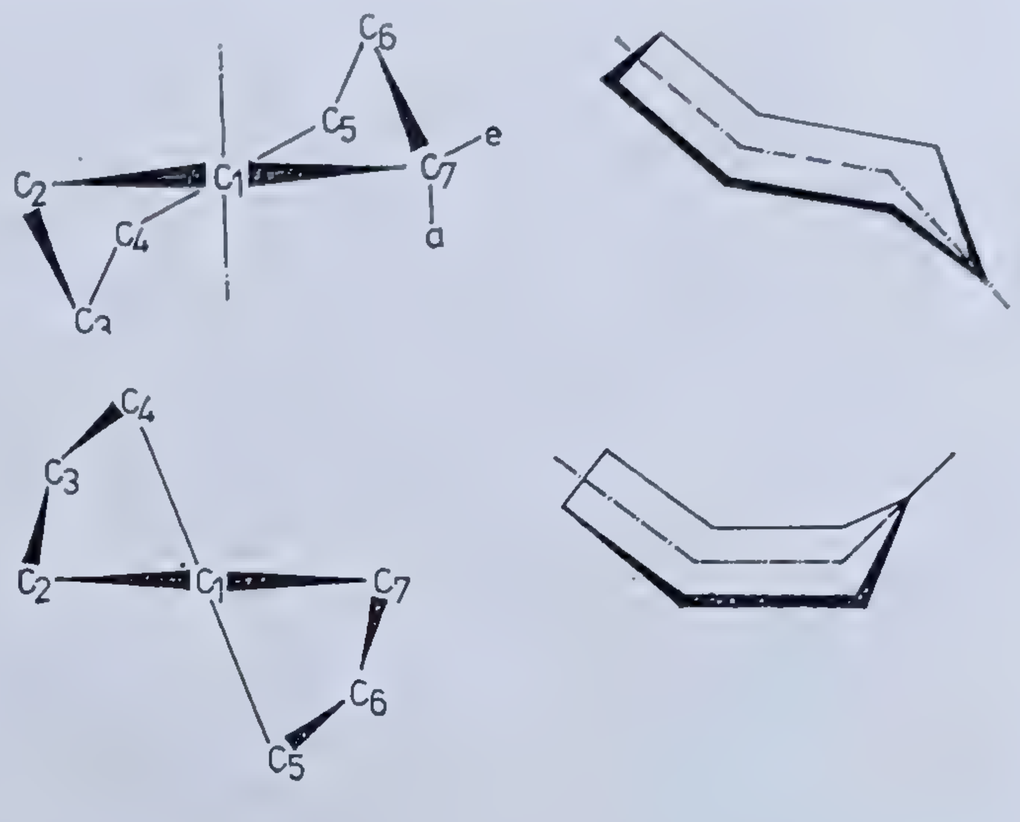
Echilibrul ecuatorial-axial este suprimat la *t*-butilciclohexan datorită volumului mare al grupei *t*-butil şi ca atare compusul există doar în conformaţia ecuatorială.

La derivaţii disubstituiţi ai ciclohexanului apar izomeri geometrici şi conformaţionali cu stabilităţi diferite. Ordinea de stabilitate a conformerilor este : 1,4-*trans* (*e*,*e*) ≃ 1,3-*cis* (*e*,*e*) > > 1,2-*trans* (*e*, *e*) > 1,2-*cis* (*a*, *e*) ~ 1,4-*cis* (*a*, *e*) > 1,2-*trans* (*a*, *a*) ~ 1,4-*trans* (*a*, *a*) ⩾ 1,3-*cis* (*a*, *a*). La izomerii 1, 2-*cis*-, 1,3-*trans*- şi 1,4-*cis*- nesimetric substituiţi, în care substituenţii ocupă poziţii (*a*, *e*), conformerul cel mai stabil este cel în care substituentul mai voluminos ocupă o poziţie ecuatorială.

C. *cu cicluri medii* (C_7—C_{12})

În cazul ciclurilor medii, numărul de conformaţii stabile creşte foarte mult. În aceste structuri ciclice apare o tensiune provocată de compresia exercitată de atomii de hidrogen orientaţi spre interiorul ciclului. Această compresie este maximă la C_{10} şi dispare la C_{14}. Dunnitz şi Prelog (1960) au stabilit, din date cristalografice de raze X, cele mai stabile conformaţii ale acestor c., în care se adoptă unghiuri de valenţă mai mari (pînă la 118°) şi o intercalare imperfectă a unghiurilor de torsiune. În general, conformaţia preferenţială este simetrică, dar diferenţa de stabilitate dintre diferitele conformaţii nu este netă.

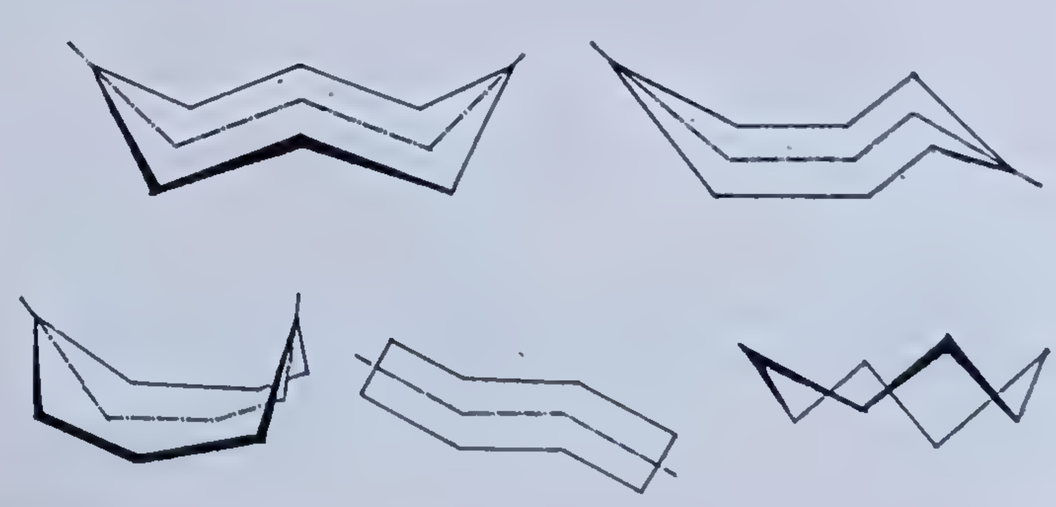
Cicloheptanul poate prezenta 4 conformaţii de energie mai joasă şi cu o barieră maximă de 2,7 kcal/mol.



Stabilitatea conformaţională variază în ordinea : scaun deformat (twistat) > scaun > baie twistată > baie. În conformaţia scaun twistat există şapte tipuri de vecinătăţi conformaţionale. Cei doi atomi de hidrogen de la C_1 sînt echivalenţi, ocupînd o poziţie izoclinală (*i*), ceilalţi atomi de hidrogen ocupă poziţii axiale şi ecuatoriale. În conformaţia scaun există doar poziţii axiale şi ecuatoriale, ceea ce determină o energie conformaţională mai mare.

În derivaţii mono- şi disubstituiţi ai cicloheptanului cele mai stabile sînt conformaţiile (*i*, *i*), (*i*, *e*) sau (*e*, *e*), cu diferenţe minime de 0,3—1,6 kcal/mol. faţă de conformaţiile (*a*, *e*) şi (*a*, *a*), mai bogate în energie. De aceea interconversiile conformaţionale se fac foarte rapid, corespunzător unei pseudorotaţii care provoacă o alterare a tipului de simetrie (C_2 şi C_s).

Ciclooctanul adoptă preferenţial o conformaţie coroană, cu simetria cea mai înaltă D_{4h}. Între cele 5 conformaţii ale ciclooctanului diferenţa de energie este de cca 1 kcal/mol :

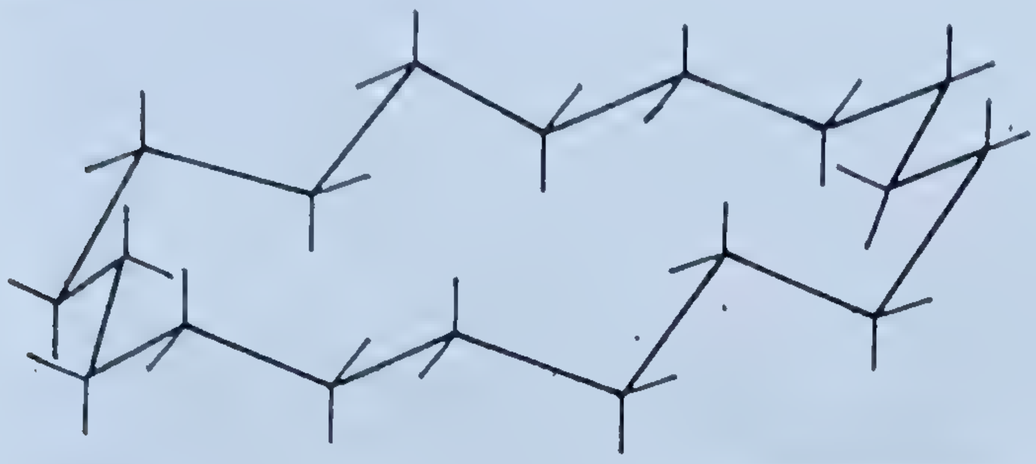


Ciclurile cu număr impar de atomi de carbon conţin o axă de simetrie, iar ciclurile cu număr par de atomi de carbon au un plan de simetrie. Conformaţiile adoptate de ciclurile medii determină producerea unor reacţii transanulare prin interacţiuni între atomii nelegaţi între ei, dar care se găsesc în poziţii apropiate.

C. *superiori*

Ciclurile mari se caracterizează printr-o flexibilitate marcată. Ele sînt constituite din două porţiuni liniare cu conformaţii în zig-zag, ca la alcani, legate prin două bucle de cîte 4 atomi de carbon. Atomii de hidrogen ataşaţi de atomii de carbon din porţiunea liniară sînt orientaţi unul în afară, iar celălalt spre interior, ceea ce face ca distanţa dintre cele două porţiuni liniare să fie 4,45 Å. În cristal şi soluţie, c. superiori

au conformații în care legăturile sînt superpozabile pe rețeaua diamantului.



Reacții. Caracteristic c. în general este caracterul saturat asemănător cu alcanii. Totuși, reactivitatea chimică a c. nu variază monoton, ca în seria omoloagă a alcanilor, ci manifestă particularități dependente de mărimea ciclului. Astfel, pe baza clasificării făcute, c. manifestă următoarele reactivități:
c. cu cicluri mici (C_3, C_4) au reactivitate foarte mare,
c. cu cicluri normale (C_5—C_7) au reactivitate similară cu alcanii,
c. cu cicluri medii (C_8—C_{12}) dau reacții transanulare anormale,
c. cu cicluri mari ($>C_{12}$) au stabilitate chimică remarcabilă.
Datorită acestei diversități de comportare chimică, reacțiile specifice ale principalilor c. vor fi descrise la fiecare compus în parte.

Reprezentanți

Ciclobutan, C_4H_8, masa mol. 56,10, gaz incolor, solubil în alcool etilic și acetonă, insolubil în apă, inflamabil, arde cu flacără luminoasă. Ciclobutanul este mai puțin reactiv și nu adiționează halogeni sau hidracizi, dar se hidrogenează la 130°C cu formare de butan. Prin încălzire la 420...460°C, ciclobutanul suferă o reacție de cracare și formează două molecule de etenă.

Ciclopentan, C_5H_{10}, masa mol. 70,13, lichid incolor, cu miros de benzină, n_D^{20} 1,40645, miscibil cu practic toți solvenții organici, insolubil în apă. Se regăsește în majoritatea țițeiurilor în concentrații pînă la 0,1% în volume. Se poate obține prin hidrogenarea ciclopentadienei sau a ciclopentenei. Se formează la încălzirea 1,5-dibromopentanului cu pulbere de zinc în alcool. În privința proprietăților chimice se aseamănă cu ciclohexanul, dar manifestă o stabilitate mai accentuată. Cu hidrogenul nu reacționează; cu brom la lumină sau în prezență de peroxizi dă reacții de substituție; la întuneric nu reacționează. Prin cracare termică se transformă în etenă și propenă.

Metilciclohexan, C_7H_{14}, masa mol. 98,182, lichid incolor, p.t. — 126,6°C, p.f. 100,4°C, d_4^{20} 0,76936, n_D^{20} 1,42312. Se găsește alături de ciclohexan în majoritatea țițeiurilor. Se formează din toluen prin hidrogenare catalitică și, invers, prin dehidrogenare formează toluen. Reacția are loc la 425...535°C, cu randament de 82 — 90% pe catalizatori de metale platinice suportate pe silicați de aluminiu. Metilciclohexanul prezintă același tip de reacție reversibilă de izomerizare la dimetilciclopentani ca și ciclohexanul la metilpentan. Echilibrul este deplasat spre metilciclohexan la temperaturi scăzute. La 100°C, în prezență de $AlCl_3$, se formează doar 3,3% 1,2-dimetilciclopentan. La 400°C, pe sulfură de molibden și 350 atm se transformă 50% în 1,2- și 1,3-dimetilciclopentan. În prezență de agenți oxidanți energici (V_2O_5 la 480°C) se formează acizi metiladipic și glutaric. În fază de vapori, la 400...500°C, pe Ag_2O, se formează metilciclohexanonă. Cu aer, la 130°C și 6,3 atm, se formează 1-metilhexanol și 2-heptanonă, în proporție egală. Prin oxidare cu oxigen, sub presiune, rezultă un amestec de 73% 2-metilciclohexanol și 27% 3- și 4-metilciclohexanoli. Oxidarea în fază gazoasă, la 350°C, în prezență de amoniac, pe catalizator de V—Mo—H_3PO_4, duce la benzonitril și acetonitril. V. și *Ciclohexan*; *Ciclopropan*.

CICLOALCHENE, hidrocarburi ciclice nesaturate, cu o dublă legătură, avînd formula generală C_nH_{2n-2}, izomere cu alchinele.

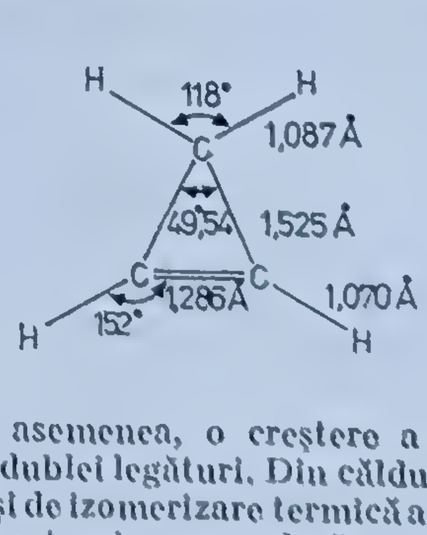
C. se denumesc folosind prefixul *ciclo*, urmat de numele alchenei cu același număr de atomi de carbon. Poziția dublei legături și a catenelor laterale se indică prin cifre, conform regulilor IUPAC. Constantele fizice ale unor c. reprezentative sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Constantele fizice ale unor cicloalchene

Compus	p.t., °C	p.f., °C/mmHg	d_4^{20}	n_D^{20}
Ciclopropenă		—36/744		
Ciclobutenă		2,4	0,733/0°	
Ciclopentenă	—135,97	44,24	0,7719	1,4224
Ciclohexenă	—103,5	82,98	0,8109	1,4465
Cicloheptenă		115	0,8253	1,4570
Ciclooctenă	—15	144,52	0,8486	1,4684
cis-Ciclononenă		167/740	0,8671	1,4805
trans-Ciclononenă		73/30	0,8616	1,4799
cis-Ciclodecenă		194/740	0,8770	1,4854
trans-Ciclodecenă		194/740	0,8672	1,4822
Ciclopentadecenă	36	122/1,2	0,8429/65°	1,4713/52°
Cicloheptadecenă	4,7	115/0,3		

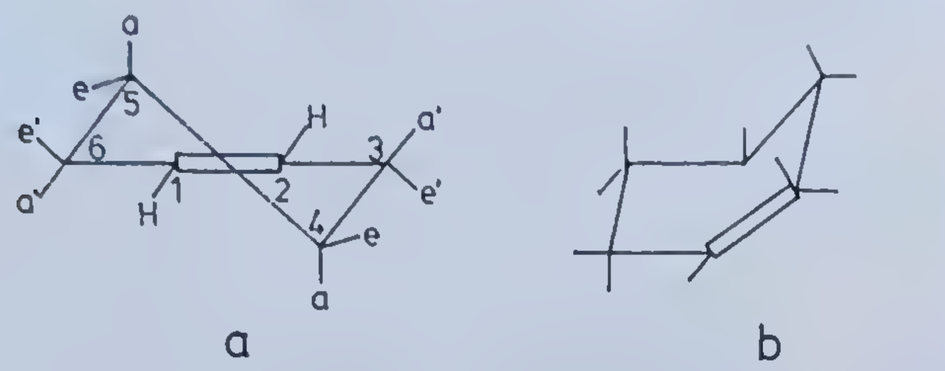
Structură. La c. cu cicluri mici (C_3—C_5) tensiunea angulară este mult mai mare decît la cicloalcanii corespunzători, deoarece unghiul de valență normal al atomilor de carbon hibridizați sp^3 este de 120°. Această tensiune angulară explică reactivitatea accentuată a c. inferioare (ciclopropena poate exploda la temperatura camerei). Din datele de RMN ^{13}C și ^1H s-a putut calcula pentru legătura C—H vinilică a ciclopropenei un caracter de 44% legătură *s*, ceea ce apropie mult ciclopropena de acetilene. Lungimea scurtă a legăturii



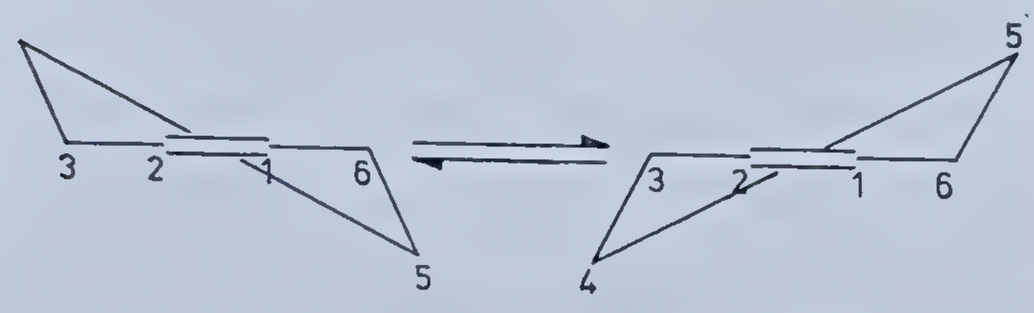
C=C indică, de asemenea, o creștere a caracterului *s* al componentei σ a dublei legături. Din căldurile de hidrogenare ale ciclopropenei și de izomerizare termică a acesteia la propină s-a putut calcula o tensiune angulară a ciclopropenei (suplimentară față de ciclopropan) de 26,88 kcal/mol, ceea ce reprezintă o tensiune totală de 54,03 kcal/mol. De aceea și izomerizarea termică a ciclopropenei la propină este mult mai exotermă ($\Delta H = -22$ kcal/mol), decît izomerizarea ciclopropanului la propenă ($\Delta H = -7,9$ kcal/mol).

Ciclohexena este practic lipsită de tensiune, ea putînd adopta o configurație semi-scaun, în care atomii 1, 2, 3 și 6 se găsesc în același plan, iar atomii C_4 și C_5 deasupra și dedesubtul acestui plan. Valențele atomilor C_4 și C_5 au orientări pseudoaxiale și pseudoecuatoriale, iar la atomii C_3 și C_6 se adoptă orientări axiale și ecuatoriale. Datorită planeității atomilor C_1, C_2, C_3 și C_6, ciclohexena admite o axă de simetrie C_2

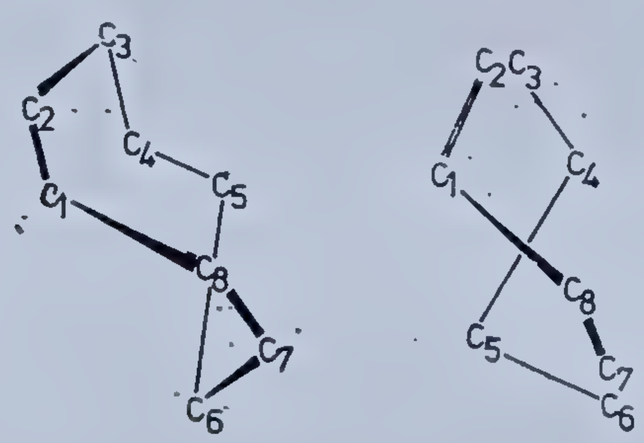
și ar trebui să fie chirală. Datorită echilibrului conformațional ciclohexena este optic inactivă și trebuie considerată ca fiind

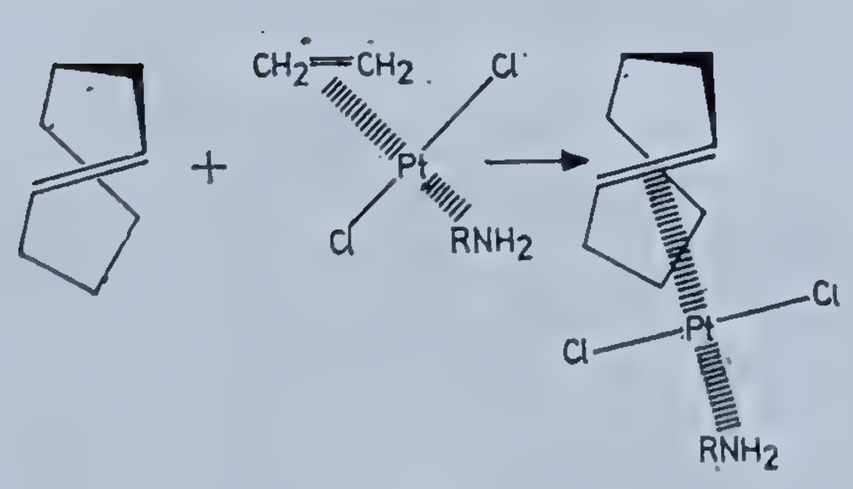


un amestec racemic. Pînă la ciclooctenă, toate c. au o configurație *cis*. Începînd cu ciclooctena, izomerii *trans* devin suficient de stabili pentru a putea fi izolați. *trans*-Ciclooctena,



preparată de Cope în 1953, prezintă de asemenea o conformație scaun, cu simetrie C_2, confirmată prin difracție electronică. Compusul prezintă o configurație chirală stabilă și a putut fi scindat în enantiomeri în 1963 prin tratare cu complexul tetracloroplatinatului de potasiu cu etenă și metilbenzilamină optic activă.



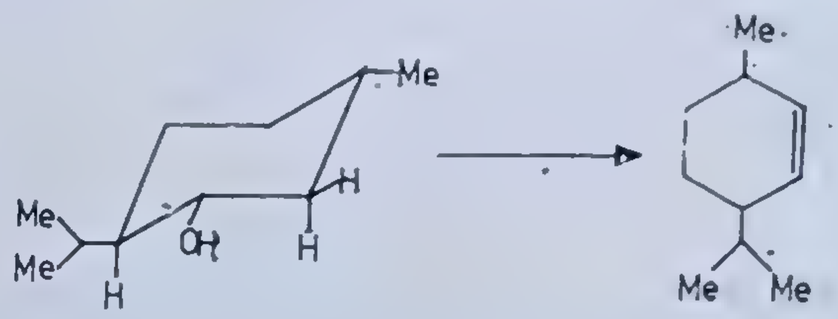


Odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din ciclu, izomerul *trans* devine mai stabil, așa cum se constată din valoarea raportului *cis*/*trans* rezultat la echilibrarea c. $C_9 - C_{12}$, la 100°C, în acid acetic, în prezență de acid *p*-toluensulfonic:

Ciclononenă	232
Ciclodecenă	12,2
Ciclo undecenă	0,406
Ciclododecenă	0,517

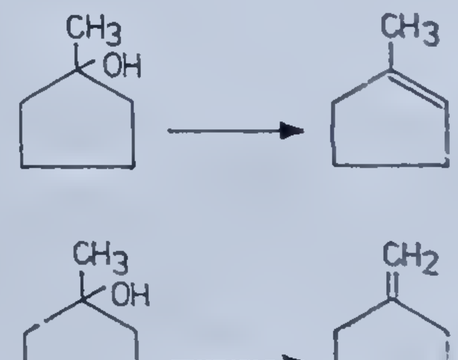
Metode de preparare. C. se prepară aplicînd metodele generale de formare a dublei legături carbon—carbon la sisteme ciclice. Majoritatea procedeelor nu se pot însă aplica la sinteza ciclurilor C_3 și C_4 care, datorită tensiunii angulare, manifestă o stabilitate redusă.

Deshidratarea ciclanolilor se efectuează atît în fază gazoasă, pe Al_2O_3, cît și în fază lichidă, prin încălzire în prezență de catalizatori acizi (acid fosforic, oxalic, sulfat acid de potasiu). În fază gazoasă, deshidratarea se realizează la temperaturi de 280 — 400°C, cu randamente mari. Eliminarea se face prin mecanism *E2 trans* diaxial. Mentolul formează 2-mentenă (90%), iar neomentolul se transformă în 3-mentenă (95%):



Deshidratările în fază gazoasă sînt uneori însoțite de lărgiri sau îngustări de ciclu. Ciclohexanolul poate forma pînă la 60% 1-metilciclopentenă; hidroximetilciclobutanul formează ciclopentenă.

La deshidratarea alchilciclanolilor terțiari, eliminarea se poate face cu formarea dublei legături în poziție *endo*- sau *exo*-ciclică. Raportul de izomeri *endo*/*exo* depinde de mărimea ciclului. La sistemele ciclopentenice rezultă preferențial izomerul cu dubla legătură *endo*-ciclică, iar la ciclohexenă, alchena *exo*-ciclică:



Dehidrohalogenarea halogenurilor de cicloalchil se realizează prin tratare la cald, în prezență de baze tari. Sistemul bază-solvent utilizat la dehidrohalogenare determină formarea de *cis*- sau *trans*-c. Raportul izomerilor *cis*/*trans* formați prin eliminarea de HBr din diverse bromuri de cicloalchil în funcție de cîteva sisteme bază-solvent este prezentat în tabelul 2. Alchilamidurile alcaline sînt de asemenea agenți stereoselectivi de dehidrohalogenare în *trans*: bromura de ciclodecil formează *trans*-ciclodecenă la tratarea cu dibutil- sau diciclohexilamidură de litiu.

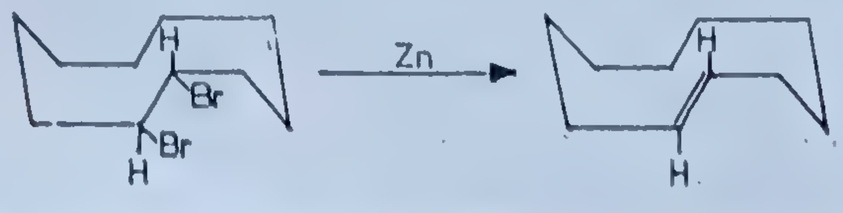
Alți agenți de dehidrohalogenare sînt: ionul Ag^+ ($AgOAc$/AcOH), unele amine heterocicline (chinolină sau 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-enă) sau compuși organometalici (PhLi, BuLi). În fine, eliminarea de hidracizi se poate efectua și termic, la cca 300°C, sau la temperaturi mai joase (150 — 200°C), în prezență de zeoliți impregnați cu oxizi alcalini. Dehalogenarea 1,2-dihalogenurilor de cicloalchil se efectuează prin tratare cu metale (zinc, amalgam de litiu). Metoda prezintă un caracter stereospecific marcat, eliminarea făcîndu-se doar în *trans*. Astfel, *trans*-1,2-dibromociclodecanul

Tabelul 2

Raportul cis/trans al cicloalchenelor rezultate prin eliminarea de HBr

C.	$KOC(CH_3)_3$ în benzen la 105°C	$KOC(CH_3)_3$ în *t*-BuOH la 82,5°C	KOC_2H_5 în EtOH la 58,5°C	$LiOC(CH_3)_3$ în DMF la 40°C
Ciclopentenă	8	8	8	8
Ciclohexenă	8	8	8	8
Cicloheptenă	8	8	8	8
Ciclooctenă	4,24	36	8	8
Ciclononenă	0,21	0,51	13	19,4
Ciclodecenă	0,12	0,13	4,66	7,28
Cicloundecenă	0,06	0,33	2,35	1,38
Ciclododecenă	0,10	0,20	0,93	0,67
Ciclotridecenă	0,20	1,00	0,56	0,28
Ciclotetradecenă	0,34	1,28	0,67	0,37
Ciclohexadecenă	0,64	2,10	0,79	0,49

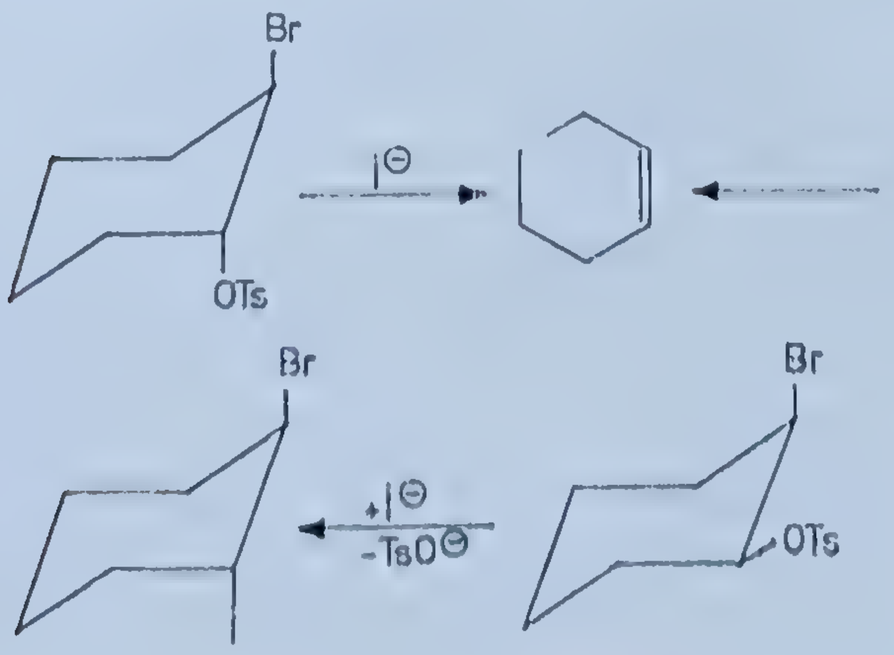
formează la tratarea cu zinc *trans*-ciclodecena, termodinamic instabilă.



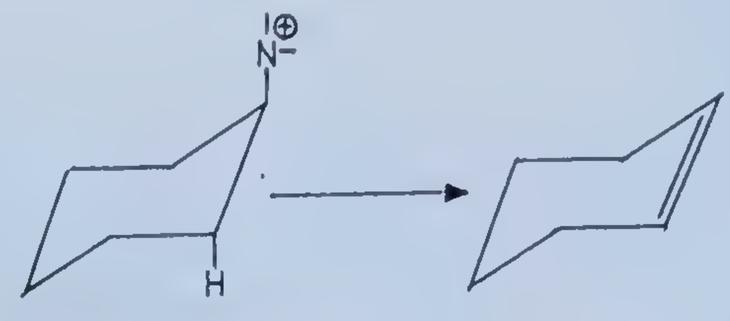
Rezultate bune se obțin folosind ioduri alcaline. Reactivitatea relativă a *trans*-1,2-dibromocicloalcanilor cu iodură de potasiu, la 110°C, variază în ordinea (față de 2,3-dibromobutan cu viteza relativă 1):

Ciclobutan	0,0017
Ciclopentan	2,5
Ciclohexan	0,65
Cicloheptan	10,0
Ciclooctan	2,1

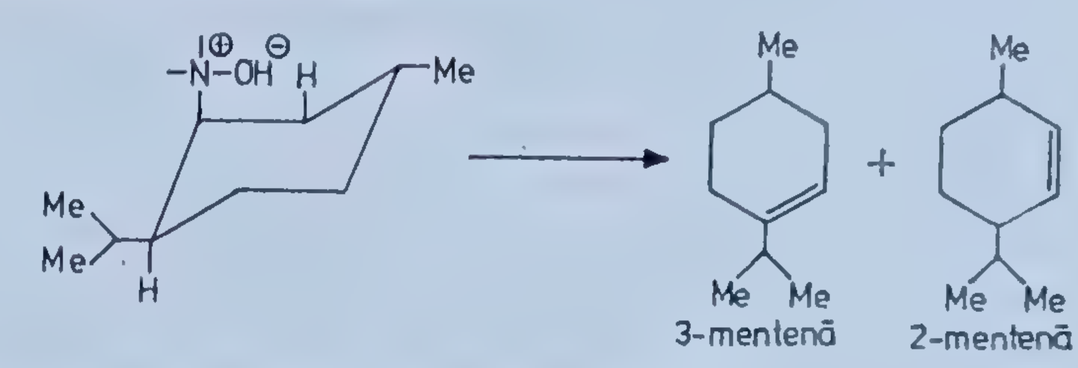
Se mai utilizează ca agenți de dehalogenare, cu rezultate bune, și compuși organometalici (fenillitiu, halogenuri de alchilmagneziu, naftalinsodiu) sau hidruri metalice (trimetoxiborohidrură de sodiu, hidrură de sodiu + izobutoxid de sodiu). Eliminarea din 1,2-halohidrine se efectuează prin tratare cu zinc și acid acetic, dar numai în cazul bromohidrinelor și iodohidrinelor. Rezultate mai bune se obțin la eliminarea indusă de ioduri a β-halotosilaților de cicloalchil. Eliminarea are loc numai cînd substituenții au o orientare anticoplanară. *cis*-2-Bromo-1-tosiloxiciclohexanul suferă întîi o conversie la *trans*-2-bromo-1-iodociclohexan, care poate participa la eliminarea în *anti*:



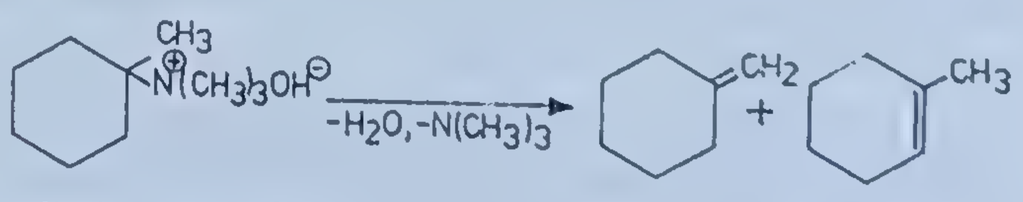
Eliminarea se poate realiza și cu cuplul Zn—Cu, diferența de reactivitate a izomerilor fiind marcată: *trans*-derivatul reacționează în 1 h, pe cînd izomerul *cis*, după 10 h. Un procedeu foarte utilizat pentru prepararea c. este eliminarea Hofmann din bazele cuaternare de amoniu. În seria aliciclică stereochimia substratului joacă un rol net mai marcat decît în seria aciclică. În primul rînd la ciclurile mai mici de șase atomi, eliminarea este posibilă numai cu atomul de hidrogen din poziția β-*trans*, ceea ce a permis să se atribuie eliminării Hofmann un mecanism *E2* implicînd o orientare *trans*-coplanară a grupei amoniu și a atomului H_β:



În sistemele care conțin doi atomi H_β în *trans*, eliminarea se face în ambele sensuri, deși preponderent cu atomul de hidrogen de la carbonul terțiar:

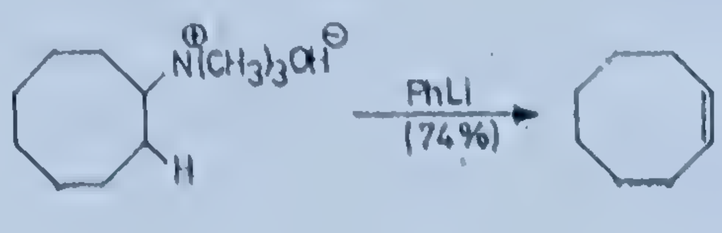


Raportul izomerilor depinde totuși de condițiile de lucru. Prin piroliză, la 170°C, în prezența unui exces de hidroxid de sodiu, se formează doar 2-mentenă (62%). Începînd cu ciclooctena, la care forma *trans* devine instabilă, raportul izomerilor *cis*/*trans* depinde în și mai mare măsură de condițiile de reacție. Prin piroliza hidroxidului de trimetilciclooctilamoniu, la 105 — 110°C/11 mmHg, se formează un amestec de *cis*- și *trans*-ciclooctenă, în raport 40 : 60. Dacă însă se tratează clorura de trimetilciclooctilamoniu cu *t*-BuOK în benzen, raportul izomerilor *cis*/*trans* devine 15 : 85. De la C_9 în sus, prin eliminare Hofmann se formează practic doar *trans*-c. Bazele de 1-trimetil-1-alchilcicloalchilamoniu formează prin piroliză amestecuri de c. cu dubla legătură *endo*- și *exo*-ciclică:



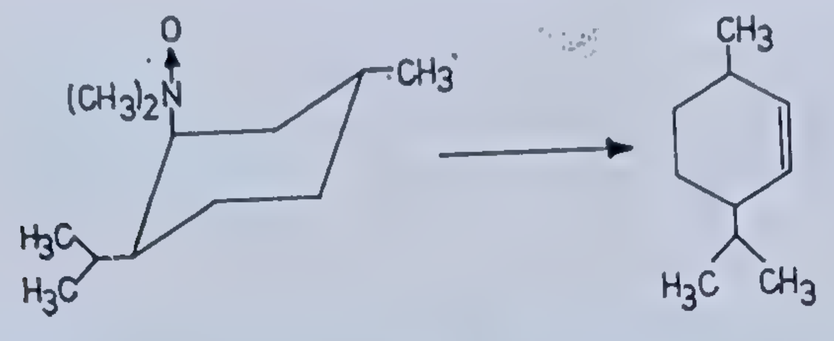
La eliminarea Hofmann a hidroxidului de dimetilciclopentilciclohexilamoniu se formează ciclopentenă cu randament de 95%:

Eliminarea din halogenurile de amoniu cuaternar (bromură sau iodură) cu compuși organometalici (fenillitiu) implică formarea intermediară a unei ilide, care suferă o eliminare *cis* sincronă și conduce la *cis*-c.:

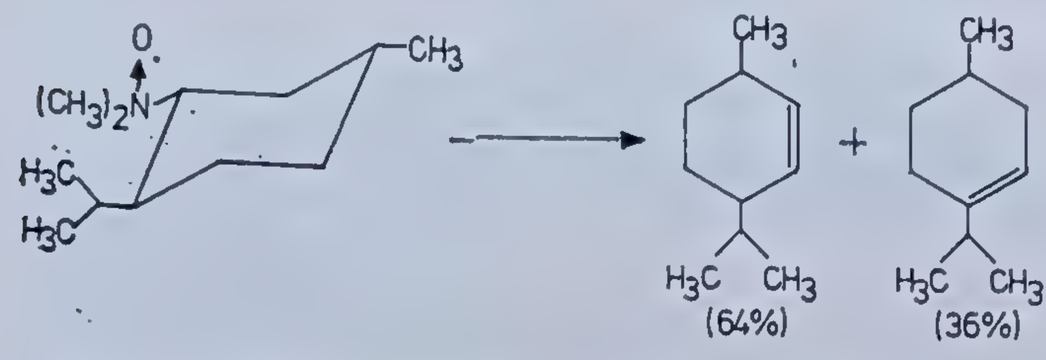


Piroliza hidroxizilor de sulfoniu, care decurge asemănător cu eliminarea Hofmann, deşi cunoscută de mult timp, a fost puţin folosită în scopuri preparative. Ca mecanism este similară eliminării Hofmann. La tratarea cu compuşi organometalici (Ph_3CNa) se formează intermediar o ilidă care suferă eliminarea în *cis*. Astfel, iodura de dimetilciclooctilsulfoniu conduce la *cis*-ciclooctenă.

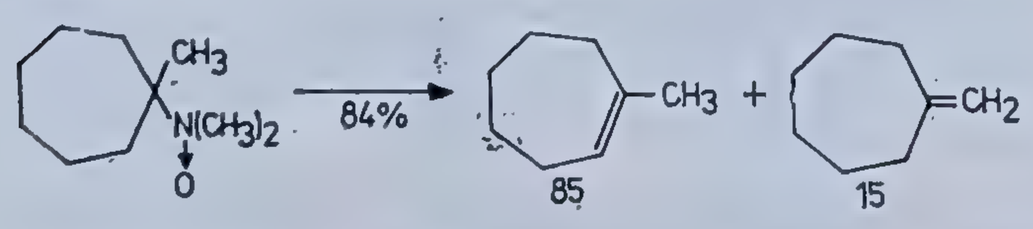
Formarea de alchene prin piroliza aminoxizilor (reacţia Cope) se aplică şi în cazul c. Reacţia are loc printr-o eliminare *cis*. Dimetilneomentilaminoxidul avînd un singur atom H_β *cis* formează prin piroliză doar 2-mentenă :



pe cînd dimetilmentilaminoxidul formează un amestec de 2- şi 3-mentenă în raport 64 : 36 :



În timp ce la piroliza dimetilcicloheptil- şi ciclooctilaminoxizilor se formează *cis*-cicloheptenă şi, respectiv, *cis*-ciclooctenă, de la dimetilciclononil- şi ciclodecilaminoxizi rezultă *trans*-ciclononena şi, respectiv, *trans*-ciclodecena. În schimb, 1-metilciclononena se formează într-un raport *trans* : *cis* de 13 : 87, iar 1-metilciclodecena în raportul *trans* : *cis* = = 35 : 65. În sistemele în care se pot forma c. cu dubla legătură *exo*- sau *endo*-ciclică, raportul izomerilor depinde de stabilitatea lor termodinamică :



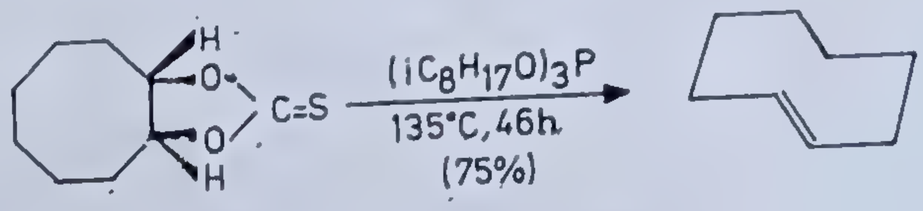
În reacţia Cope a dimetil-(1-metilciclopentil)-aminoxidului rezultă 97,5% 1-metil-1-ciclopentenă, pe cînd dimetil-(1-metilciclohexil)-aminoxidul formează 97% metilenciclohexan. Metoda Cope se aplică cu rezultate bune chiar şi la sinteza ciclobutenei, cu randamente de 50 — 60%, prin piroliza dimetilciclobutilaminoxidului la 150°C/50 mmHg.

Tot prin mecanism de eliminare *cis* decurg şi reacţiile de pirolizã a esterilor :

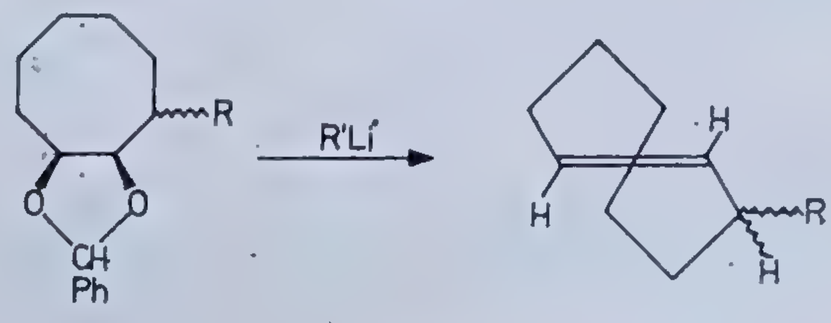
a xantogenaţilor :

şi a dimetiltiocarbamaţilor :

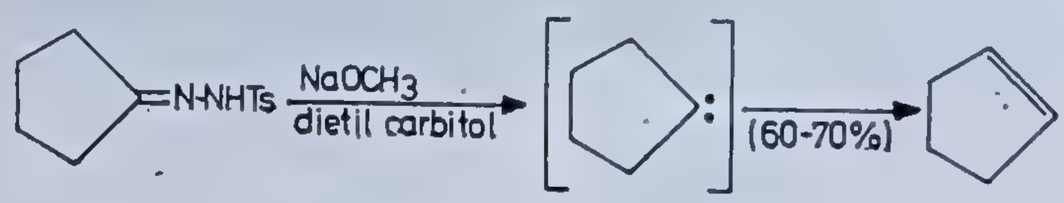
Tionocarbonaţii suferă eliminări stereospecifice în *cis* la tratarea cu fosfiţi de alchil :



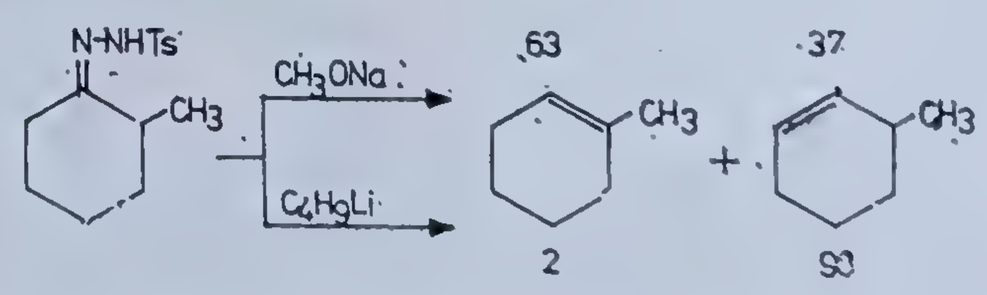
Prin această metodă s-a putut prepara *trans*-cicloheptena, deşi neizolabilă datorită lipsei sale de stabilitate. 1,3-Dioxolanii, preparaţi din 1,2-cicloalcandiolii respectivi, formează stereospecific c. prin încălzire cu anhidridă acetică sau cu compuşi alchillitici :



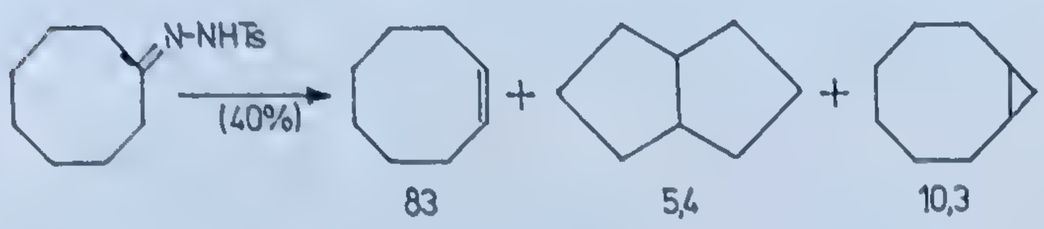
Metoda Bamford-Stevens de descompunere a tosilhidrazonelor sub acţiunea bazelor se poate aplica şi pentru sinteza c., începînd cu ciclopentena :



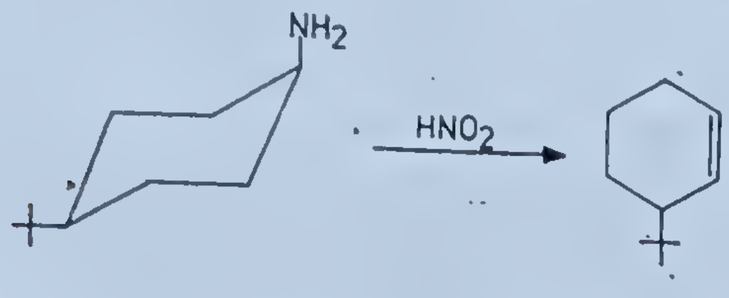
La sistemele substituite, sensul eliminării este dependent de natura agentului bazic. La tratarea 2-tosilhidrazono-1-metilciclohexanului cu metoxid de sodiu în *N*-metilpirolidonă, la 180°C, se formează preponderent 1-metilciclohexenă, pe cînd prin tratare cu 2 echivalenţi de butillitiu rezultă aproape cantitativ 3-metilciclohexenă, izomerul termodinamic mai puţin stabil :



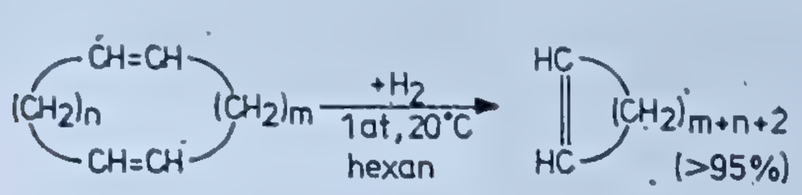
Prin creşterea dimensiunii ciclului scade însă procentul de alchenă din amestecul de produşi rezultaţi, crescînd tendinţa de formare a sistemelor biciclice rezultate prin interacţiuni transanulare :



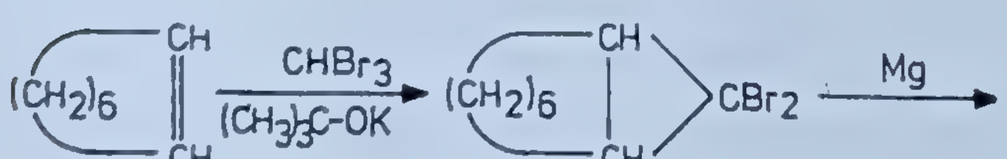
Sărurile de cicloalchildiazoniu suferă eliminări la **c.**, în concurență cu reacția de formare de alcooli. Se obțin amestecuri de alchene datorită unor migrări de ioni de hidrură. Randamente satisfăcătoare de **c.** (50 — 80 %) se obțin la dezaminarea ciclohexilaminelor axiale, conformațional mai puțin mobile, pe cînd aminele epimere ecuatoriale dau randamente mult mai mici de **c.** (5 — 25 %) (regula Bose-Mills):

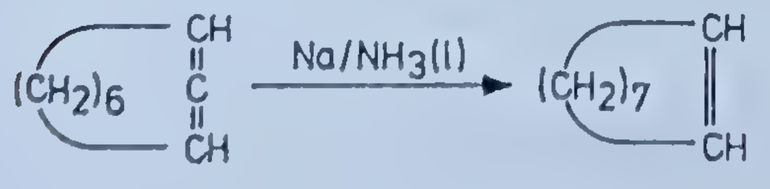


Un alt grup cuprinzător de metode de sinteză a **c.** se bazează pe procese de reducere a unor compuși aliciclici cu grade de nesaturare mai avansate. Unele diene sau poliene aliciclice se pot hidrogena catalitic selectiv pînă la treapta de **c.**:

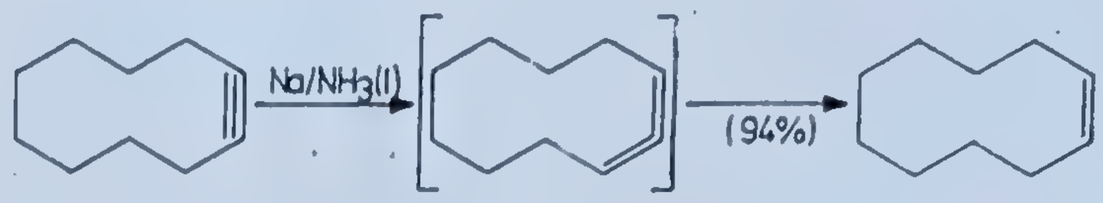


În general, se folosesc catalizatori de paladiu dezactivat (cu acetați de zinc) sau nichel Raney. Reacția se conduce de obicei în fază lichidă, la temperaturi scăzute (0 — 20°C) și presiune normală. Diimina este un reducător stereoselectiv pentru dubla legătură *trans*. În acest mod, *trans, trans, cis*-ciclododeca-1,5,9-triena este selectiv redusă la *cis*-dodecenă, cu un randament de 82 %. Conversia ciclurilor medii la termenul imediat următor se bazează pe un proces în două etape: o reacție de dihalociclopropanare și transformarea sa în cicloalenă (cumulenă) și reducerea selectivă la **c.** cu sodiu în amoniac lichid:



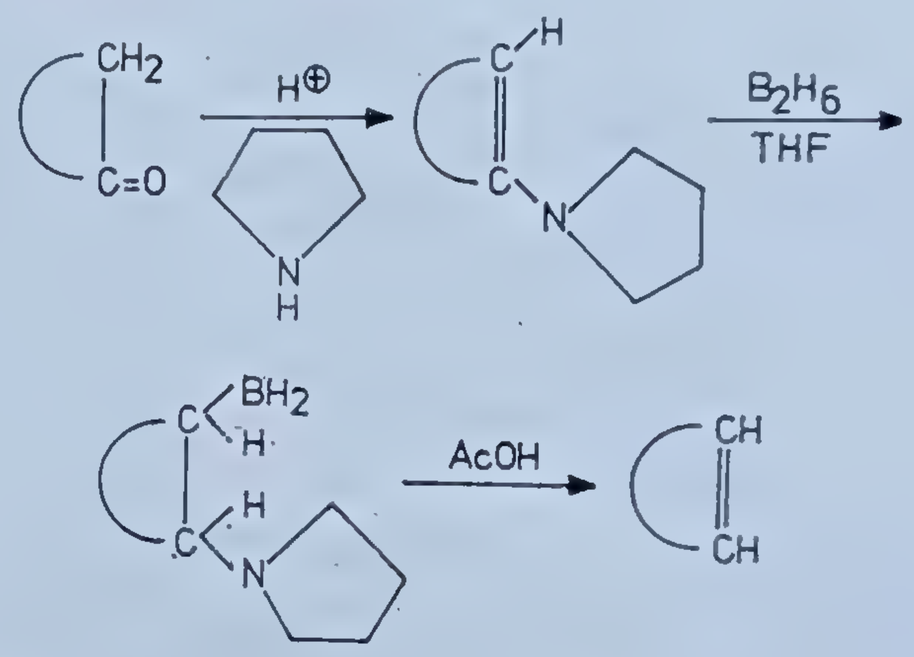


La ciclurile C_9 și C_{10} reducerea are loc stereoselectiv, cu formarea doar a izomerului *cis*. La ciclotetradecenă devine preponderent izomerul *trans*. Formarea *trans*-**c.** este favorizată de prezența etanolului. Reducerea 1-metil-1,2-ciclononadienei se face stereoselectiv, rezultînd 93 % 1-metil-*cis*-ciclononenă și 7 % 3-metil-*cis*-ciclononenă. Înlocuirea sodiului cu litiu sau potasiu modifică raportul izomerilor. Reducerea selectivă a cicloalenelor la *cis*-**c.** se realizează și cu diborani sau alchilborani. La reducerea selectivă a cicloalchinelor la **c.** cu Na/NH_3 lichid, în loc să rezulte izomerul *trans*, ca în seria aciclică se formează *cis*-**c.** probabil printr-un intermediar cicloalenic:



Cicloalchinele se mai pot reduce selectiv la *cis*-**c.** și prin tratare cu diimină sau cu hidrură de bis(2-metilpropil)aluminiu (DIBAH) și chiar prin hidrogenare cu catalizator Lindlar (cu randamente de 80 — 98 %).

În fine, arenele se pot reduce la **c.** cu litiu și alchilamine (metil-, etil- sau dimetilamină) sau cu hexaamminocalciu în eter etilic la — 40...+ 25°C. Prin creșterea gradului de substituție la nucleul benzenic crește și proporția de ciclodienă rezultată. Ciclanonele pot fi transformate în **c.** trecînd prin enamine care se reduc cu diboran în THF cu randamente cantitative:



Sinteza dien este un procedeu specific pentru prepararea de **c.** cu cicluri de 6 atomi:

Dimerizarea izoprenului la limonen a fost descrisă de Bouchardat în 1875:

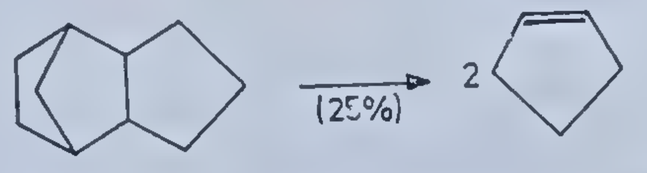
Dienele α-substituite formează preferențial **c.** 1,2-disubstituite:

iar dienele β-substituite conduc la izomeri 1,4-disubstituiți:

În fine, dienele α, γ-disubstituite formează c. simetric trisubstituite:

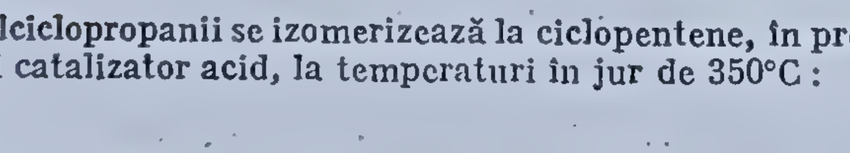
Reacţiile decurg în general în absenţa solvenţilor, la temperaturi de circa 170 — 200°C, în vase închise, dar cu randamente moderate.

Sistemele policiclice suferă procese retrodienice de cracare, la temperaturi ridicate, în care rezultă c. Biciclo[3.2.0]heptanul se descompune la 420 — 460°C la ciclopentenă şi etenă. Triciclo[4.3.0.$1^{8,5}$] decanul formează ciclopentenă în contact cu un fir incandescent de platină:

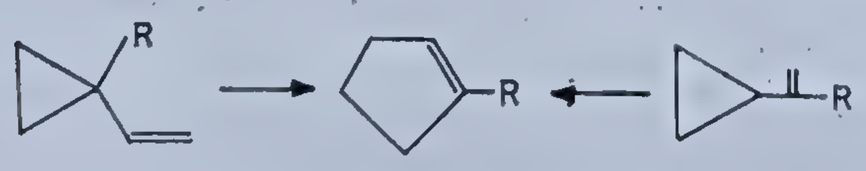


La sistemele biciclice cu inel ciclopropanic, reacţia decurge mai uşor. Hausanul (biciclo[2.1.0]pentan) formează ciclopentenă la 280°C:

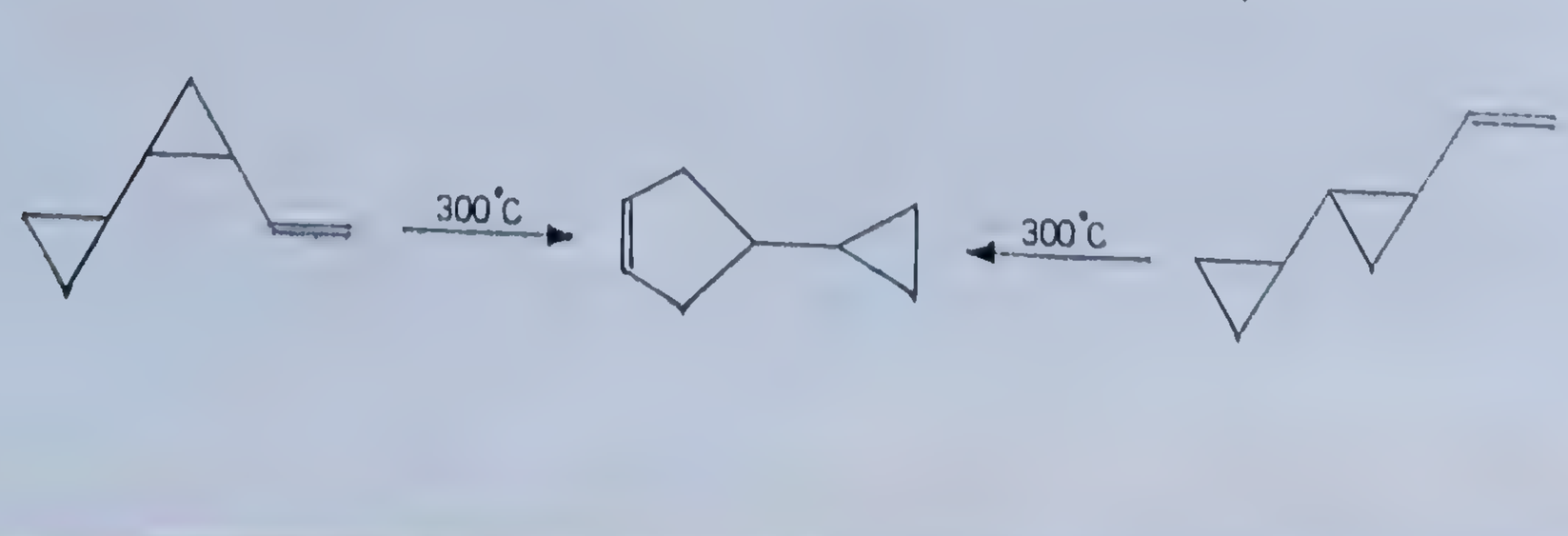
În prezenţă de silicagel, izomerizarea poate avea loc chiar la temperatura camerei:



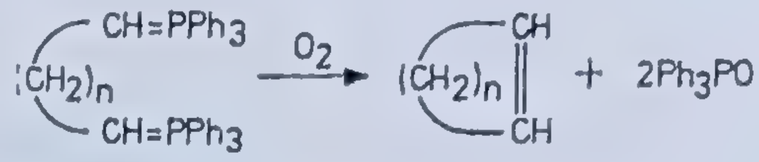
Vinilciclopropanii se izomerizează la ciclopentene, în prezenţa unui catalizator acid, la temperaturi în jur de 350°C:



Produşii de bis-ciclopropanare a *cis*- sau *trans*-hexatrienei formează ciclopropilciclopentene cu structuri definite:

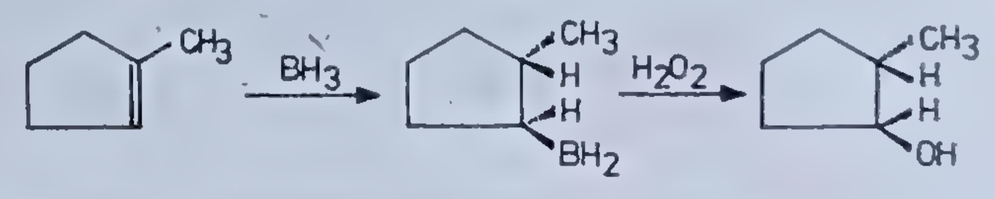


Mai poate fi amintită reacţia de autooxidare a bisfosforanilor, prin care rezultă c. cu randamente de 50 — 70%:

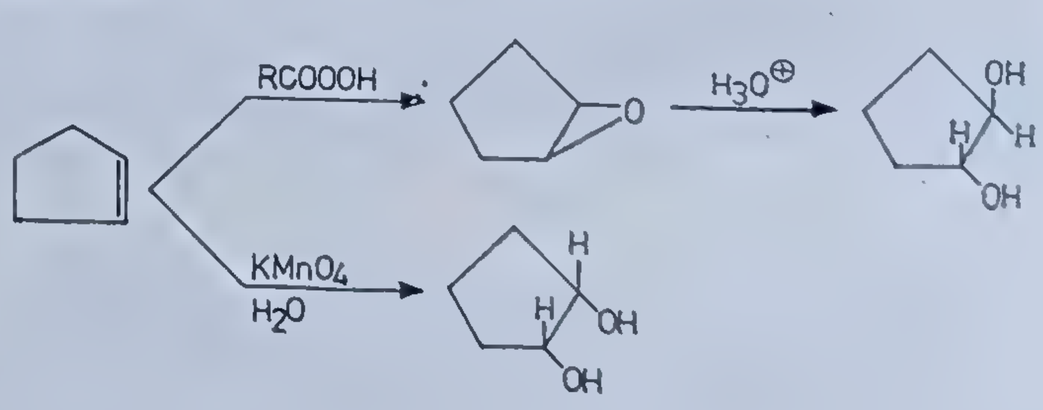


$n = 3$, 68%; $n = 4$, 60%; $n = 5$, 61%; $n = 6$, 52%.

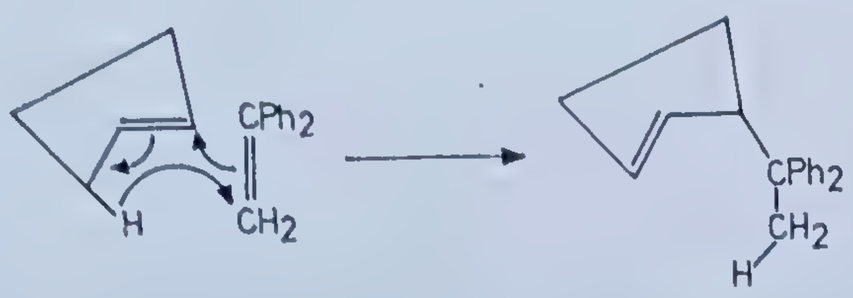
Reacţii. C. prezintă reacţiile specifice ale hidrocarburilor nesaturate cu dublă legătură carbon—carbon. De aceea, caracteristice sînt reacţiile de adiţie la dubla legătură. Hidrogenarea se face catalitic, cu hidrogen molecular, rezultînd cicloalcanii respectivi. Adiţia hidracizilor decurge în mod normal în solvenţi nepolari (CCl_4, CH_2Cl_2), rezultînd halogenurile de cicloalchil corespunzătoare. Adiţia halogenilor, tot în solvenţi nepolari, în prezenţa unor urme de apă, conduce la *trans*-1,2-dihalocicloalcanii respectivi. Reacţia poate avea loc şi homolitic, în prezenţă de lumină sau de promotori radicalici, dar rezultă un amestec de izomeri *cis* şi *trans*. C. participă în reacţiile de hidroborare care au loc prin adiţie *cis*. Derivatul organoboric poate fi transformat ulterior, de exemplu în alcool, prin oxidare cu peroxid de hidrogen, cu reţinerea configuraţiei, ceea ce reprezintă metoda de sinteză a unor ciclanoli cu configuraţie strict determinată:



Prin reacţia de epoxidare cu peracizi (Prilejaev), urmată de hidroliza epoxidului format intermediar, rezultă *trans*-1,2-dioli. Prin tratare cu reactiv Baeyer (soluţie apoasă alcalină de permanganat de potasiu), se formează *cis*-diolii corespunzători:

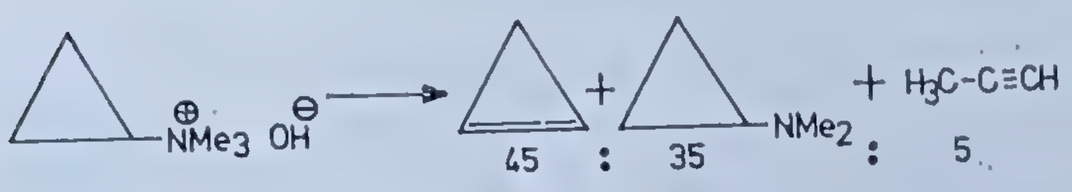


C. participă uşor în reacţii „en" (substituţie în poziţie alilică, cu diverse enofile :



În anii din urmă se studiază tot mai intens şi a căpătat o importanţă deosebită reacţia de metateză a c. ca metodă de preparare a polialchenamerilor, lărgind gama de elastomeri, mase plastice, răşini sintetice cu proprietăţi specifice. Pe lîngă sinteza de polialchenameri din cicloolefine, reacţia de metateză permite şi conversia chimică a polialchenamerilor prin reacţii de inserţie, reticulare sau ramificare la dubla legătură din polimer. În prezent, reacţia de polimerizare prin deschidere de inel a ciclopentenei este utilizată la scară industrială pentru fabricarea unui elastomer polipentenameric cu structură înalt stereospecifică şi cu proprietăţi foarte apropiate de ale cauciucului natural. (V. *Cauciuc pentenamer*).

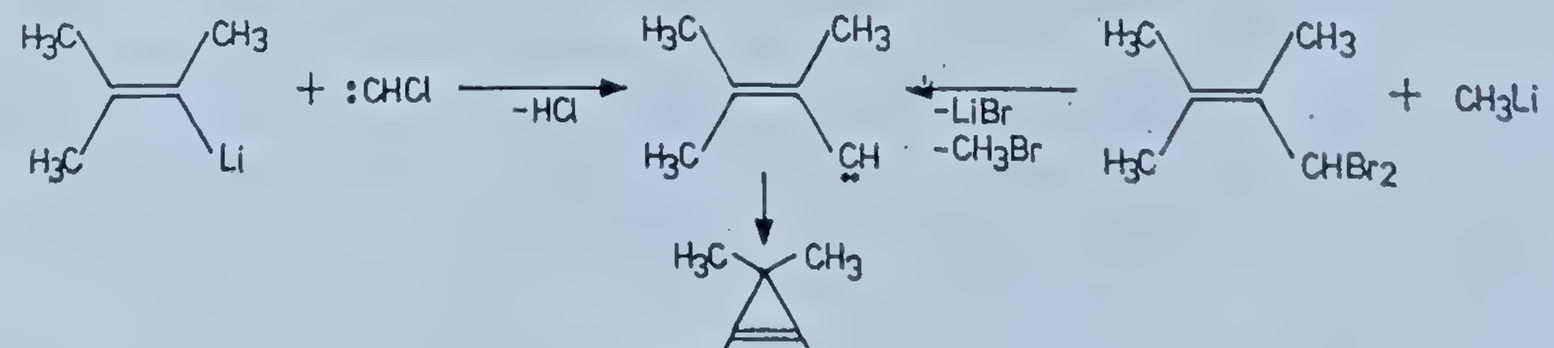
Ciclopropenă, C_3H_4, masa mol. 40,06. Se prepară prin piroliza hidroxidului de trimetilciclopropilamoniu, la 320°C, în prezenţă de Pt/azbest :



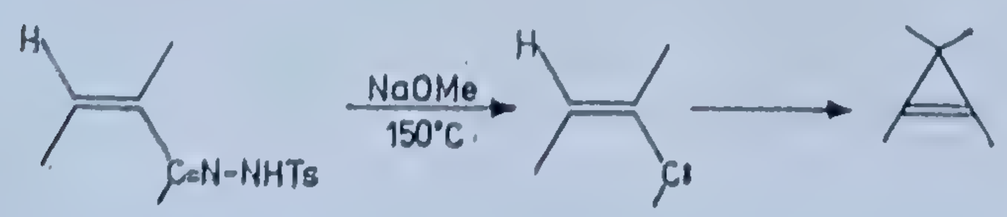
Dialchilciclopropenele se pot prepara prin adiţie de carbene la alchine :

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + :CH_2 \rightarrow CH_3-C(CH_2)=C-CH_3 \quad (57\,\%)$$

Metilena este generată prin descompunerea fotochimică a diazometanului. Reacţia este catalizată de cupru metalic sau de săruri cuproase ori cuprice. Prin adiţia de dihalocarbene la alchine se formează dihalociclopropenele care prin hidroliză se transformă în ciclopropenone. Un alt grup de metode se bazează pe ciclizarea unui intermediar alchenilcarbenic :

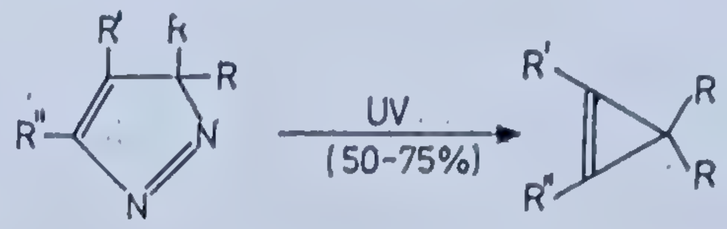


Tot intermediari carbenici implică şi reacţia Bamford-Stevens de descompunere termică a sărurilor de sodiu ale tosilhidrazonelor compuşilor carbonilici α,β-nesaturaţi, avînd un atom de hidrogen la C_β :

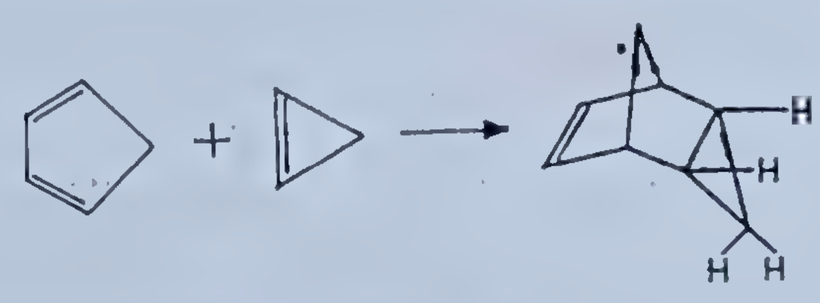


Clorura de metalil formează 1-metilciclopropenă prin reacţia cu amidura de sodiu în THF, cu randament de 50%. Reacţia analoagă cu clorura de alil formează ciclopropenă cu randament de numai 10 %.

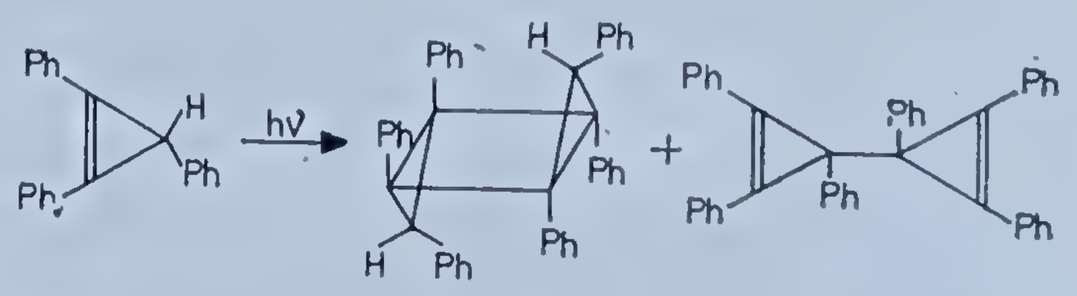
Fotoliza pirazolenincior (3H-pirazoli) conduce la ciclopropene cu randamente bune :



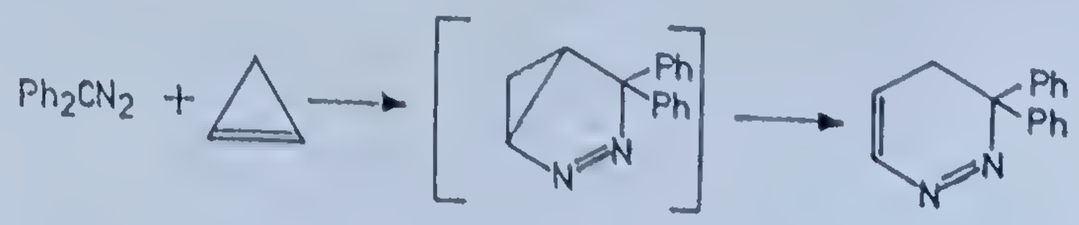
Datorită structurii sale tensionate, ciclopropena manifestă o reactivitate chimică marcată. Poate participa la două tipuri de reacţii : (i) la dubla legătură, cu păstrarea structurii ciclice, şi (ii) cu desfacerea inelului ciclopropanic. Reacţiile la dubla legătură decurg uşor şi sînt în general puternic exoterme. Hidrogenarea se face catalitic (Pt, Pd, Ni), chiar la 0°C, formîndu-se însă şi cantităţi variabile de alcani prin desfacerea ciclului. Cu halogenii, ciclopropena reacţionează violent. În condiţii îngrijite se obţine 1,2-dibromo(diiodo)ciclopropan, adiţia făcîndu-se stereospecific în *trans*. Ciclopropena manifestă o tendinţă marcată de a reacţiona cu dienele, fiind una din dienofilele cele mai reactive :



În condiţii fotochimice, ciclopropena şi derivaţii săi participă în reacţii de cicloadiţie-(2+2) :

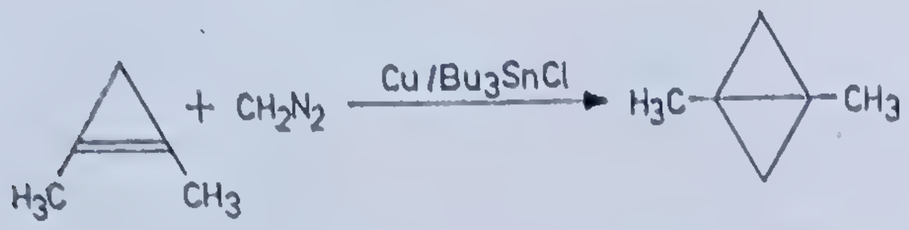


De asemenea, ciclopropena poate acţiona ca agent 1,3-dipolarofil, ca în reacţia cu diazoderivaţi, la temperaturi scăzute :

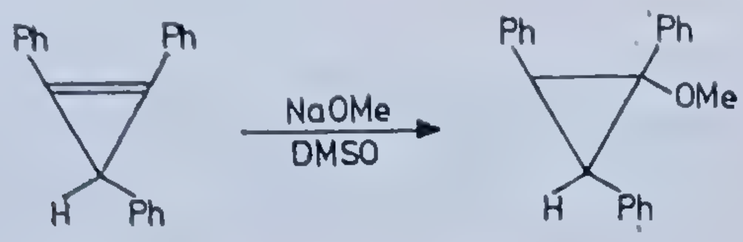


Ciclopropena şi derivaţii săi adiţionează carbene în prezenţă de cupru şi clorură de tributilstaniu, formînd biciclo[1.1.0]bu-

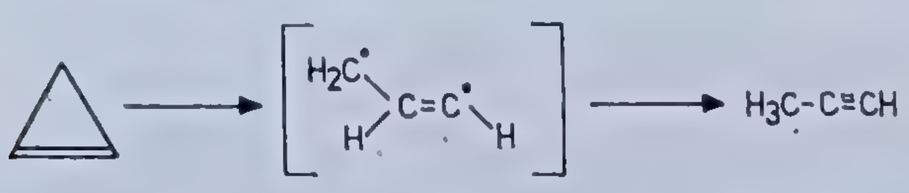
tani :



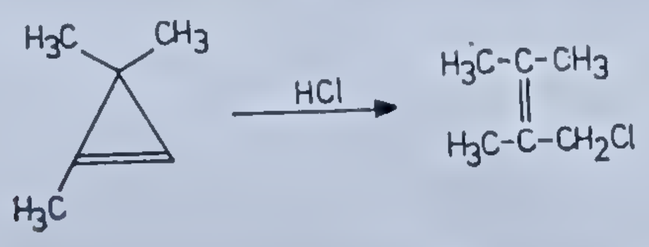
Ciclopropenele arilsubstituite pot participa în reacţii de adiţie nucleofile :



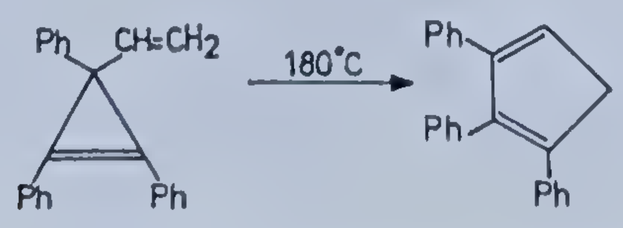
Ciclopropena este puţin stabilă în stare lichidă şi poate fi păstrată ca atare doar în stare solidă, la temperatura azotului lichid. Polimerizarea ciclopropenei începe chiar la — 80°C. Din date de RMN rezultă că se formează un polimer cu inele ciclopropanice în lanţul macromolecular. În stare gazoasă, ciclopropena este stabilă la presiune redusă. Prin substituţie, tendinţa de polimerizare se atenuează. Monoalchilderivaţii au stabilităţi reduse, dar derivaţii 3,3-dialchil- şi 1,2-diaril-substituiţi sînt stabili. Dintre reacţiile cu desfacerea inelului ciclopropanic, caracteristică este transpoziţia termică, în fază gazoasă, la 350°C, cu formare de propină printr-un intermediar biradicalic :



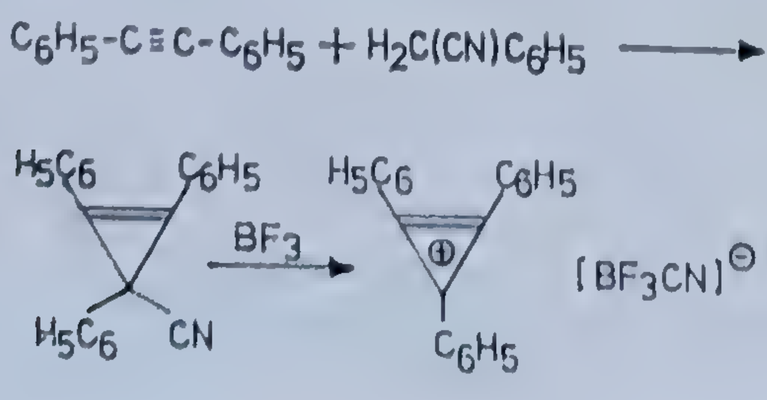
În prezenţă de acizi tari se produce desfacerea ciclului, formîndu-se intermediar un cation alilic :



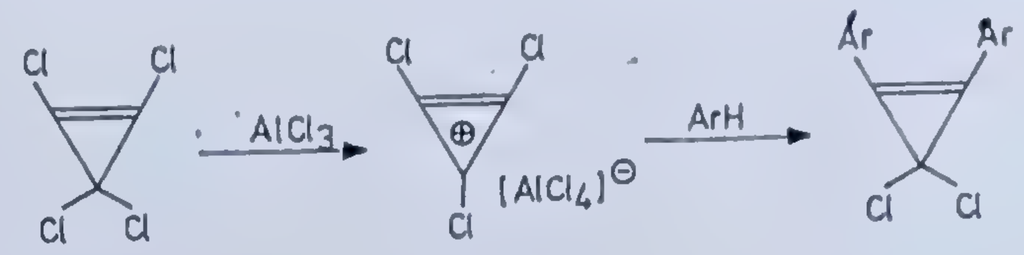
Sterculina (1,2-dioctilciclopropena) formează un amestec de diine în prezenţă de Al_2O_3.
Derivaţii de vinilciclopropenă pot suferi termoliză, cu lărgire de ciclu :



Cationul de ciclopropeniliu, avînd doi electroni π, trebuie să manifeste caracter aromatic conform regulii lui Hückel ($4n + 2$ electroni π, cu $n = 0$). Stabilitatea aromatică a fost confirmată experimental prin sinteza ionului de trifenil-ciclopropeniliu (Breslow, 1958) :

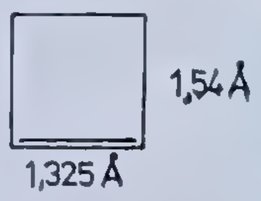


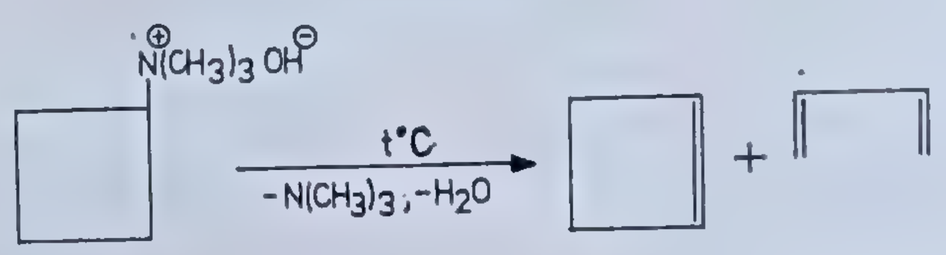
Ionul de triclorociclopropeniliu se obţine uşor din tetraclorociclopropenă şi clorură de aluminiu (West, 1966) :



Compusul manifestă proprietăţi specifice de reactant electrofil, participînd în reacţii de substituţie aromatică.

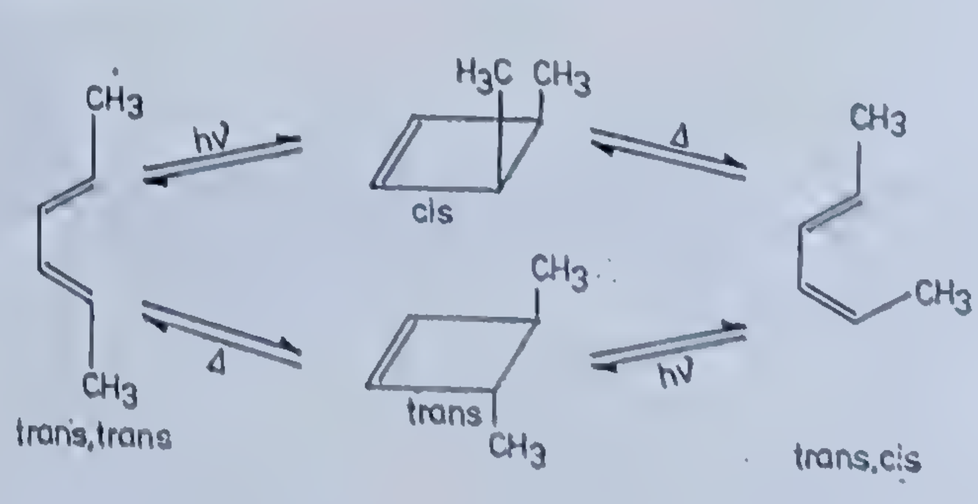
Ciclobutenă, C_4H_6, masa mol. 54,09. Tensiunea globală a ciclului a fost calculată ca fiind de 26 kcal/mol, iar tensiunea raportată per atom de carbon de 6,3 kcal/mol. Ciclobutena a fost preparată prima dată de Willstätter (1904), prin degradarea Hofmann a hidroxidului de ciclobutiltrimetilamoniu :





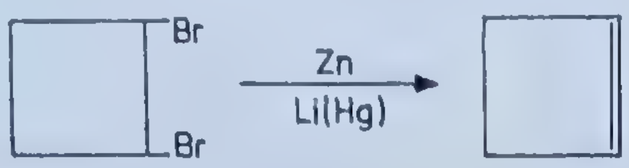
Între butadienă şi ciclobutenă, compuşi izomeri, se stabileşte un echilibru. Ciclizarea este permisă fotochimic şi deschiderea de inel este permisă termic, iar stereochimia proceselor este controlată de structura orbitalilor de frontieră, conform regulilor lui Woodward şi Hoffmann (procesul fotochimic este disrotatoriu, cel termic este conrotatoriu) :

Natura fotoprodusului depinde de condiţiile de reacţie. Formarea ciclobutenei este favorizată de diluţii mari în fază gazoasă sau în soluţie, într-o hidrocarbură saturată sau în eter etilic. Sărurile de cupru (I) par să accelereze ciclizarea intramoleculară. Efectele solventului sînt însă mai pregnante. În eter etilic, raportul dintre cei doi produşi de reacţie, ciclobutenă şi biciclo[1.1.0]butan este 7 : 1, iar în izooctan devine 4 : 1. *trans*, *trans*-1,4-Dimetilbutadiena se transformă fotochimic în *cis*-3,4-dimetilciclobutenă, care termic trece în *trans*, *cis*-1,4-dimetilbutadienă. Aceasta la rîndul său se transformă fotochimic în *trans*-3,4-dimetil-ciclobutenă, care termic trece din nou în *trans*, *trans*-1,4-dimetilbutadienă :

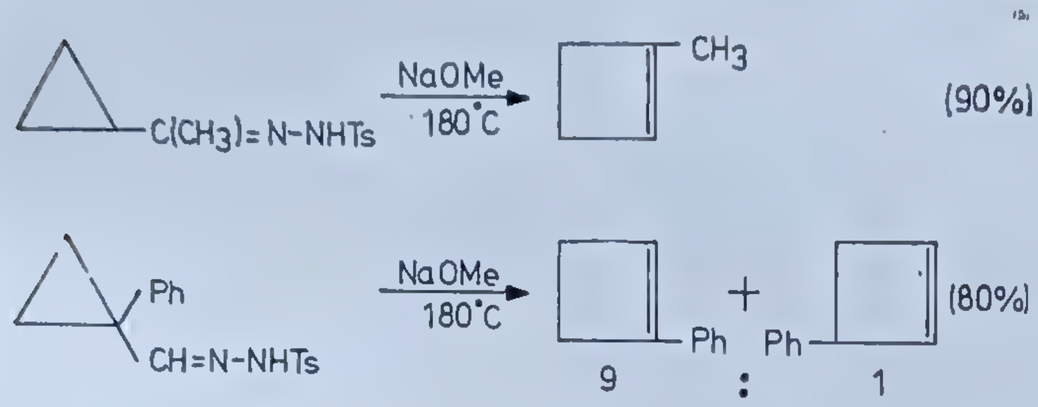


Analog, *trans*, *trans*-2,3-dimetilbutadiena formează 1,2-dimetil-ciclobutenă, cu un randament de 71%. În eter etilic, timp de 45 h, la 25°C. În prezenţa sensibilizatorilor (benzofenonă sau acetofenonă) se poate modifica sensul reacţiei. Ciclobutena

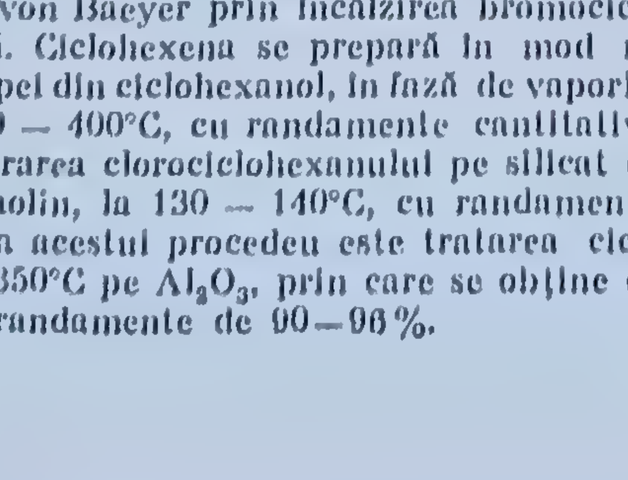
se mai poate prepara prin debromurarea 1,2-dibromociclobutanului cu zinc sau amalgam de litiu :



Acidul ciclobutandicarboxilic formează ciclobutenă prin încălzire cu săruri de cupru (I) şi plumb (II), în amestec de acid acetic şi benzen (randament 75%). Încălzirea tosilhidrazonelor unor derivaţi ai ciclopropanului cu alcalii, într-un solvent, la temperaturi ridicate, conduce la ciclobutene, în unele cazuri reprezentînd unica metodă preparativă :



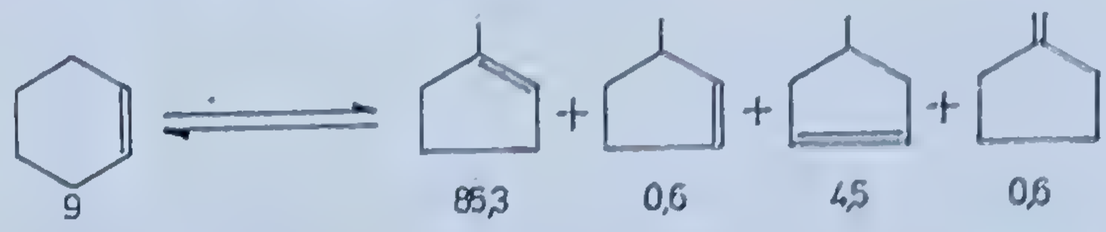
Ca solvenţi se folosesc dietilcarbitol (bis-2-etoxietil eter), *N*-metilpirolidonă, diglim (bis-2-metoxietil eter) sau triglim (1,2-bis-2-metoxietoxietan). Ciclobutena poate polimeriza, în funcţie de sistemul catalitic (de tip Ziegler-Natta), în două moduri — prin polimerizare vinilică cu formare de policiclobutilenamer sau prin deschidere de inel, rezultînd polibutenamer (sau concomitent prin ambele căi, rezultînd un amestec din cei doi polimeri) :



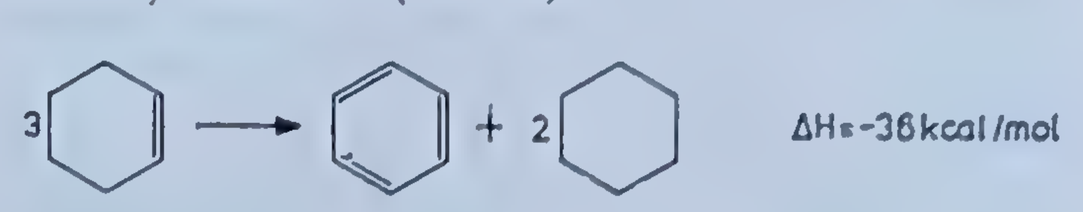
Sistemele catalitice utilizate sînt cloruri sau acetilacetonaţi de metale tranziţionale (V, Ti, Cr, Mo, W, Ru) şi compuşi organoaluminici. Sărurile de vanadiu şi crom favorizează polimerizarea vinilică; cele de titan şi ruteniu conduc la polibutenamer, pe cînd celelalte sisteme catalitice dau amestecuri în diferite proporţii din cei doi polimeri. Polibutenamerul obţinut pe această cale este în general un amestec echimolar de stereoizomeri *cis* şi *trans*. Configuraţia polimerului este influenţată de solvent. La polimerizarea cu săruri de ruteniu, în etanol, se constată o creştere marcată a conţinutului de polibutenamer cu configuraţie *trans*.

Ciclohexenă, C_6H_{10}, masa mol. 82,14. A fost preparată prima dată de A. von Baeyer prin încălzirea bromociclohexanului cu chinolină. Ciclohexena se prepară în mod normal prin eliminarea apei din ciclohexanol, în fază de vapori, pe pămînt activ, la 300 — 400°C, cu randamente cantitative, sau prin dehidroclorurarea clorociclohexanului pe silicat de aluminiu depus pe caolin, la 130 — 140°C, cu randamente de 92%. O variantă a acestui procedeu este tratarea ciclohexanului cu clor, la 350°C pe Al_2O_3, prin care se obţine direct ciclohexenă cu randamente de 90—96%.

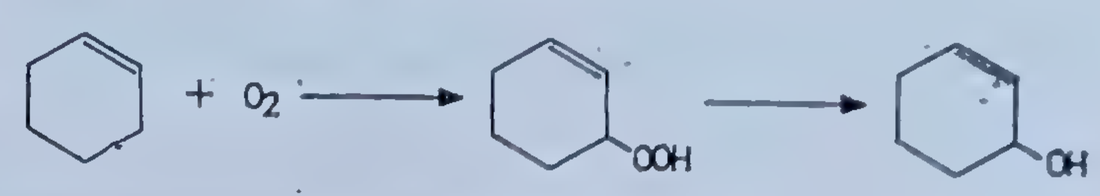
Ciclohexena apare în gudroanele de cărbuni şi în benzinele cracate. Ciclohexena se caracterizează printr-o reactivitate accentuată a dublei legături. În reacţiile de hidrogenare la ciclohexan şi de dehidrogenare la benzen se produc concomitent şi izomerizări la cicluri de 5 atomi. Asemenea izomerizări sînt catalizate de diverşi catalizatori oxizi sau sulfuri. La 400°C şi 140 atm, în prezenţă de sulfură de molibden, echilibrul ciclohexenă ⇌ 1-metilciclopentenă are valoarea de 2 : 1. Prin încălzire la 480°C, în prezenţă de oxid de aluminiu, se ajunge la următorul amestec de echilibru :



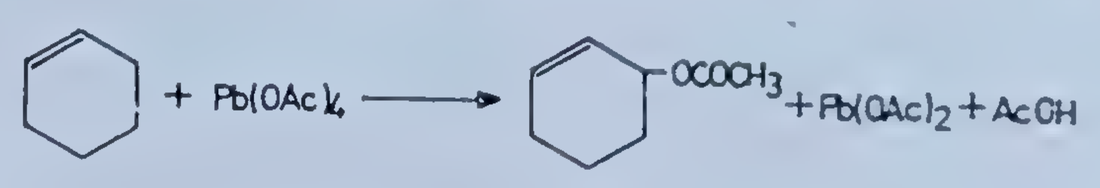
Ciclohexena şi derivaţii săi suferă la piroliză o aşa-numită reacţie retro-Diels-Alder. Astfel, la 800°C, ciclohexena formează butadienă şi etenă. Ciclohexena polimerizează termic uşor. La 430°C se formează 60% ciclohexil-1-ciclohexenă şi cca 25% trimeri. În prezenţă de acid sulfuric are loc dimerizarea, cu formare de 1-ciclohexil-2- şi 3-metilciclopentene. În prezenţă de Pt/C, ciclohexena se disproporţionează în benzen şi ciclohexan (Zelinski) :



În prezenţa oxigenului, ciclohexena se autooxidează uşor, formînd hidroperoxidul în poziţie alilică, care se descompune rapid la ciclohexenol :



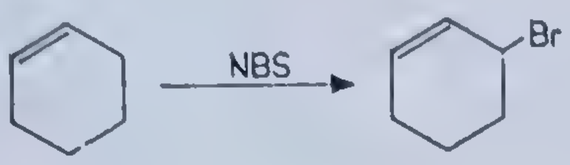
Cu tetraacetatul de plumb se acetilează în poziţie alilică :



Acetilciclohexena se prepară prin acetilare cu anhidridă acetică, în prezenţă de tetraclorură de staniu. Dacă reacţia se efectuează cu clorură de acetil, în sulfură de carbon, în prezenţă de clorură de aluminiu, se poate izola pe lîngă 1-acetilciclohexenă şi metil 2-clorociclohexil cetonă, care prin prelungirea timpului de încălzire elimină acid clorhidric şi formează cetona nesaturată. Neniţescu şi Ciorănescu au descoperit reacţia de acetilare hidrogenantă lucrînd la — 10 ... ... — 15°C, cu doi moli de clorură de aluminiu şi încălzind apoi în prezenţă de ciclohexan ca donor de hidrogen :

Oxidarea ciclohexenei cu H_2O_2 şi acid formic conduce la 1,2-ciclohexandiol; prin oxidare mai energică se formează acid adipic (randament 90%). Cu protoxid de azot, în fază de vapori, sub presiune, rezultă ciclohexanonă. Cu dioxid de azot la 160—170°C, 15 atm, se formează 1,2-dinitrociclohexan. Acelaşi compus rezultă şi prin reacţia cu trioxid de azot, alături de nitrit de nitrociclohexil. Prin oxidare în fază gazoasă, în prezenţă de pentoxid de vanadiu/piatră

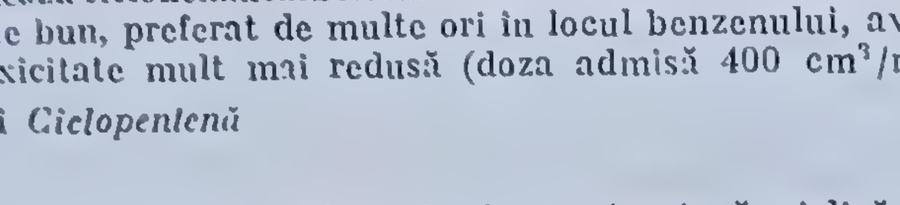
ponce, se formează acid maleic. Prin tratare cu NBS, în soluție de tetraclorură de carbon, la fierbere, are loc bromurarea în poziție alilică :



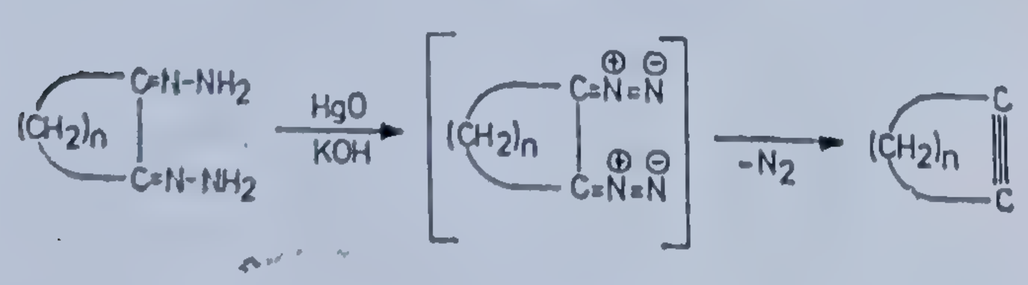
Dacă se utilizează doi moli de NBS, are loc substituția în ambele poziții alilice, rezultînd 3,6-dibromociclohexenă. În prezență de acizi tari sau de acizi Lewis, procesul devine ionic și are loc adiția la dubla legătură. La tratarea ciclohexenei cu clorură de sulfuril rezultă 1,2-diclorociclohexan. Adiția de acid sulfuric decurge normal, conducînd după hidroliză la ciclohexanol. Prin sinteză oxo rezultă formilciclohexan, iar prin tratare cu oxid de carbon și amoniac se formează ciclohexancarboxamida. Ciclohexena este un solvent foarte bun, preferat de multe ori în locul benzenului, avînd o toxicitate mult mai redusă (doza admisă 400 cm^3/m^3).

V. și *Ciclopentenă*

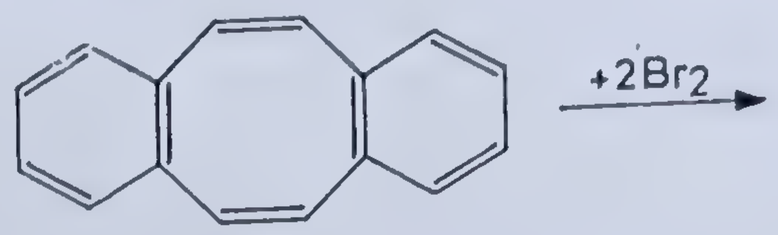
CICLOALCHINE, hidrocarburi cu structură ciclică, cu una sau mai multe triple legături în ciclu. **C.** cu o singură triplă legătură au formula generală C_nH_{2n-4}. Structura liniară a atomului de carbon hibridizat *sp* determină așezarea liniară a patru atomi de carbon din ciclu. De aceea, primul termen stabil din seria c. este ciclooctina, deși chiar și aceasta prezintă tendința de a se izomeriza la biciclo [4.2.0] octenă-2, cu tensiune angulară mai mică. Metodele de preparare se bazează pe procedeele cunoscute de formare a triplei legături aplicate la sisteme ciclice. Printre cele mai uzuale metode sînt dehidrohalogenarea 1,2-dihalocicloalcanilor sau a 1-halocicloalchenelor, prin tratare cu metale alcaline sau hidroxizi alcalini, și dehalogenarea 1,2-dihalocicloalchenelor sub acțiunea metalelor alcaline. În ambele cazuri, în condițiile de reacție are loc tautomeria acetilenă-alenă și, în general, se obține un amestec de c. și cicloalenă :

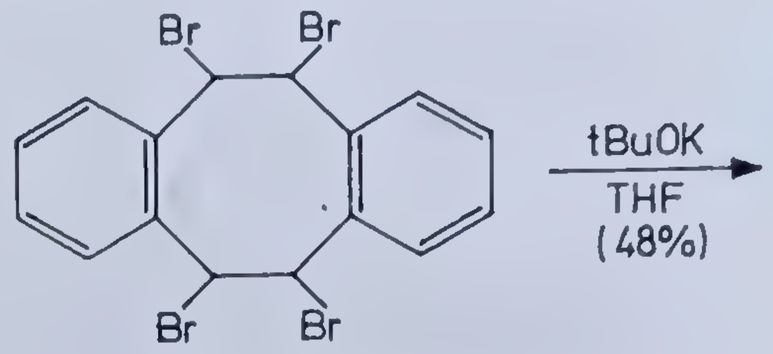


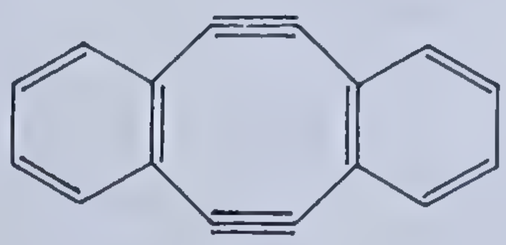
Prin tratarea 1,2-dibromocicloheptenei cu amalgam de magneziu, litiu sau sodiu, în eter etilic, Wittig a reușit să izoleze un hexamer al cicloheptinei, dovedind formarea tranzitorie intermediară a acestei c. foarte tensionate. Un alt procedeu de sinteză a c. este oxidarea bis-hidrazonelor 1,2-dicetocicloalcanilor cu oxid de mercur sau trifluoroacetat sau benzoat de argint în *N*-metilpirolidonă, trietilamină sau acetonitril ca solvenți. Se presupune formarea intermediară a unui compus bis-diazoic instabil care elimină azot :



Acest procedeu prezintă avantajul de a conduce la produși unitari. În mod surprinzător, s-a constatat că 1,5-ciclooctadiina este un compus cristalin stabil. La fel, *sim*-dibenzo-1,5-ciclooctadien-3,7-diina (**1**) este un compus cristalin relativ stabil, preparat de Sondheimer (1974) prin bromurarea *sim*-dibenzociclooctatetraenei, urmată de dehidrobromurarea cu *t*-butoxid de potasiu în THF :

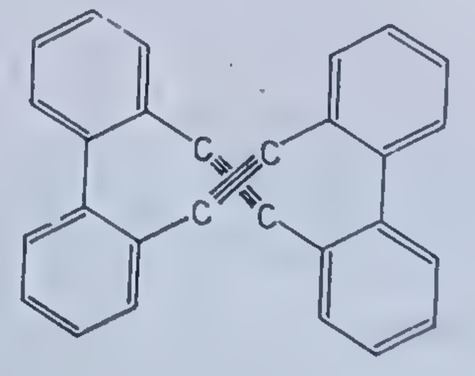






1

Stabilitatea acestei dibenzociclooctadiine se explică prin crearea unui sistem plan conjugat, confirmat și prin spectrele ^1H RMN. Staab și colab. au preparat și studiat ciclodiine cu triplele legături fixate într-o poziție încrucișată. 9,10,19,20-Tetradehidrobenzo [*acgi*]ciclododecena (**2**) se poate obține prin metalarea bis-(2-bromofenil)acetilenei cu butillitiu, la —40°C, urmată de ciclizarea în prezență de clorură cuprică anhidră :



2

Proprietățile fizice ale cîtorva c. sînt prezentate în tabelul 1.

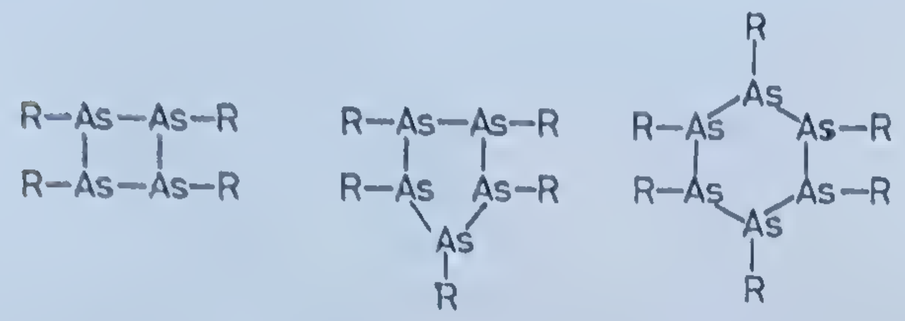
V. și *Dehidroanulene*.

Tabelul 1

Cicloalchine	p.f. °C/mm Hg	d_4^{20}	n_D^{20}
Ciclononină	177/740	0,8972	1,4890
Ciclodecină	78,5/12	0,8973	1,4950
Ciclopentadecină	158/14	0,8843	1,4910
Cicloheptadecină	127/0,25	0,8840	1,4869

CICLOARSINE, combinații arsenorganice care conțin un homociclu anorganic, format din atomi de arsen. Se cunosc compuși monociclici de compoziția $(RAs)_n$, cu $n = 4—6$, R = alchil sau aril (ciclotetra-, ciclopenta- și ciclohexaar-

sine) :



$(RAs)_4$ $(RAs)_5$ $(RAs)_6$

S-au obținut tetrameri $(RAs)_4$, cu $R = CF_3$ și C_6H_5 ; cel mai cunoscut pentamer este derivatul $(CH_3As)_5$, descris în literatura de specialitate mai veche sub denumirea improprie de „arsenometan", atribuindu-i-se întîi o structură eronată, $CH_3-As=As-CH_3$. Derivații aromatici tind să formeze hexameri ; derivatul fenilic, $(C_6H_5As)_6$, a fost preparat de A. Michaelis și C. Schulte, în 1881, care i-au atribuit o structură eronată, $C_6H_5-As=As-C_6H_5$, și denumirea de „arsenobenzen" (prin analogie cu azobenzenul). C. se pot prepara prin reacția diiodurilor arsenorganice cu mercur ($R = CF_3$, C_6F_5) :

$$RAsI_2 + Hg \rightarrow \frac{1}{4}(RAs)_4 + HgI_2$$

Pentamerul $(CH_3As)_5$ a fost obținut prin reducerea acidului metilarsonic, $CH_3AsO(OH)_2$, cu acid hipofosforos sau prin condensarea metilarsinei cu metilarsinoxid :

$$CH_3AsO(OH)_2 + H_3PO_2 \rightarrow 1/5\,(CH_3As)_5 + H_3PO_4 + H_2O$$

$$CH_3AsH_2 + CH_3AsO \rightarrow 2/5\,(CH_3As)_5 + H_2O$$

Hexamerul $(C_6H_5As)_6$ se poate prepara în mod asemănător, prin reducerea acidului fenilarsonic, $C_6H_5AsO(OH)_2$, cu acid hipofosforos, prin reducerea oxidului de fenilarsen, $(C_6H_5AsO)_n$, cu zinc sau staniu în mediu acid, cu amalgam de sodiu sau cu acid hipofosforos. A mai fost preparat prin reacția diclorurii sau diiodurii de fenilarsen cu sodiu sau mercur. Structurile ciclice ale pentamerului $(CH_3As)_5$ și hexamerului $(C_6H_5As)_6$ au fost stabilite prin difracția radiațiilor X. Ambele cicluri sînt necoplanare (v. fig. 1 ; grupele organice au fost omise).

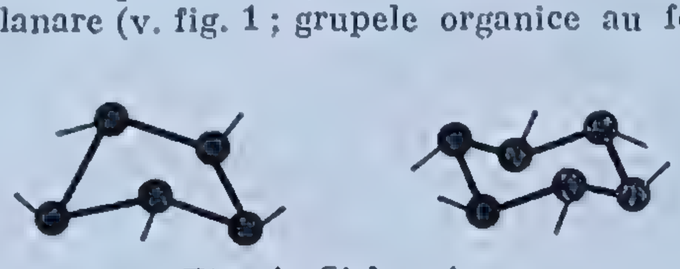
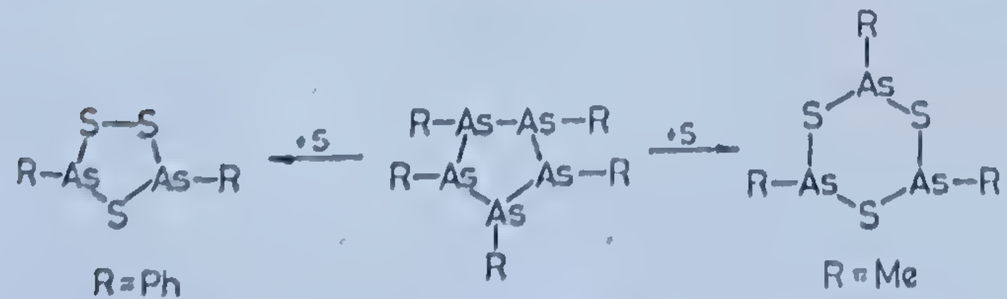


Fig. 1. Cicloarsine.

C. sînt combinații cristaline, incolore, solubile în solvenți organici. Sînt sensibile la acțiunea oxigenului, care le transformă în oxizi oligomeri $(RAsO)_n$. La încălzire peste 200°C disproporționează cu formare de arsine terțiare, AsR_3, și arsen elementar. Ciclurile poliarsenice sînt scindate de halogeni (cu formare de $RAsX_2$), metale alcaline (rezultînd, de exemplu, $LiAs(C_6H_5)$-$As(C_6H_5)Li$). Prin reacție cu sulf elementar rezultă compuși heterociclici :

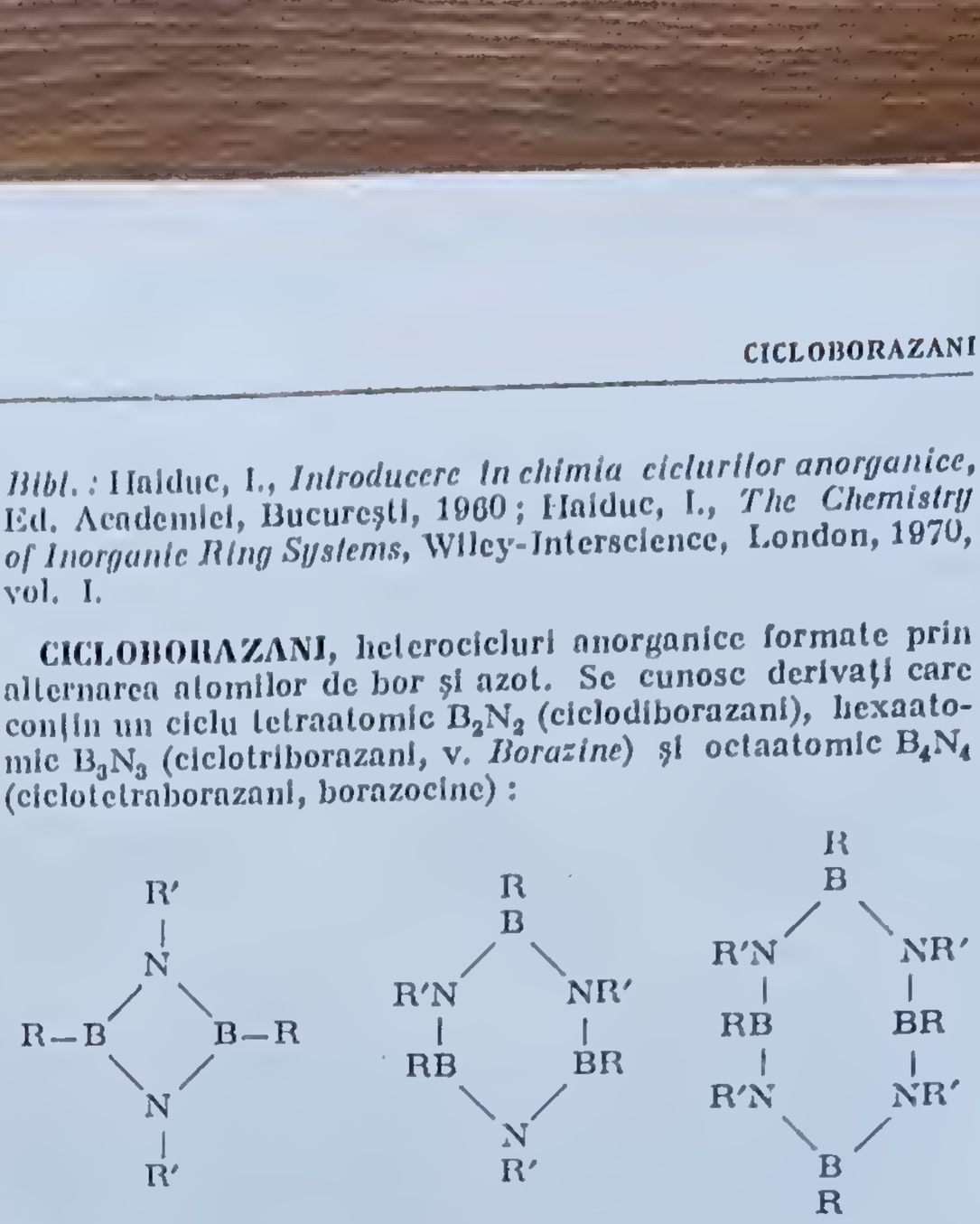


R = Ph R = Me

Prezența arsenului trivalent în molecula c. conferă acestora proprietăți donoare și s-au putut obține compuși coordinativi interesanți prin reacții cu metal carbonili, de exemplu $Mo(C_6H_5As)_4(CO)_4$.

Bibl. : Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Ed. Academiei, București, 1980 ; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970, vol. I.

CICLOBORAZANI, heterocicluri anorganice formate prin alternarea atomilor de bor și azot. Se cunosc derivați care conțin un ciclu tetraatomic B_2N_2 (ciclodiborazani), hexaatomic B_3N_3 (ciclotriborazani, v. *Borazine*) și octaatomic B_4N_4 (ciclotetraborazani, borazocine) :

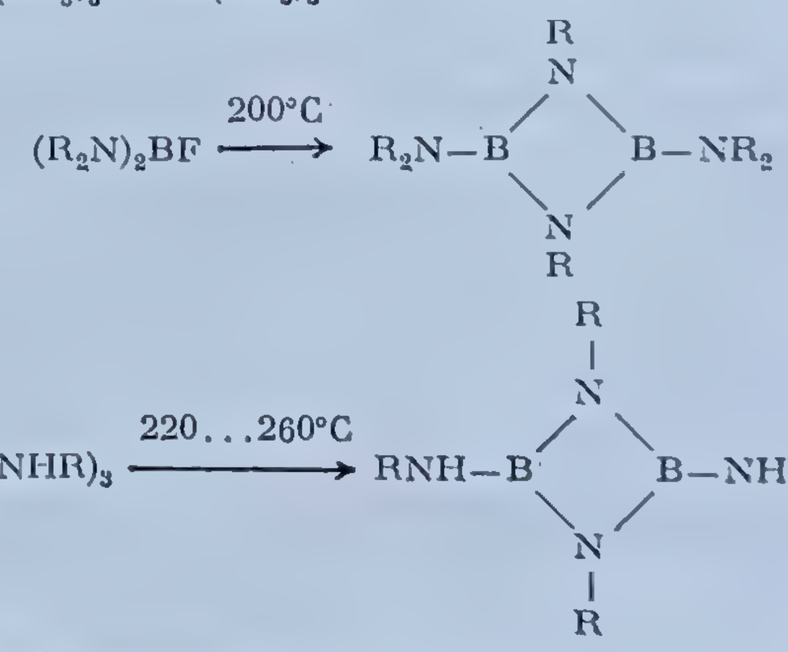


respectiv :

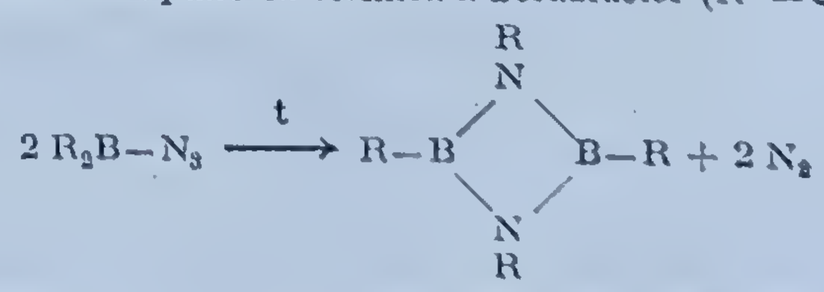
$(RBNR')_2$ ciclodiborazani, diazadiboretidine
$(RBNR')_3$ ciclotriborazani, borazine
$(RBNR')_4$ ciclotetraborazani, borazocine

Ciclul hexaatomic B_3N_3 este cel mai stabil și se formează cu ușurință. El stă la baza unei clase vaste de derivați, borazinele (v. *Borazine*).

Ciclodiborazanii se formează la piroliza unor derivați aminoboranici cu grupări voluminoase la azot, de exemplu $R = Si(CH_3)_3$ sau $C(CH_3)_3$:



sau prin descompunerea termică a borazidelor ($R = C_3H_6$) :



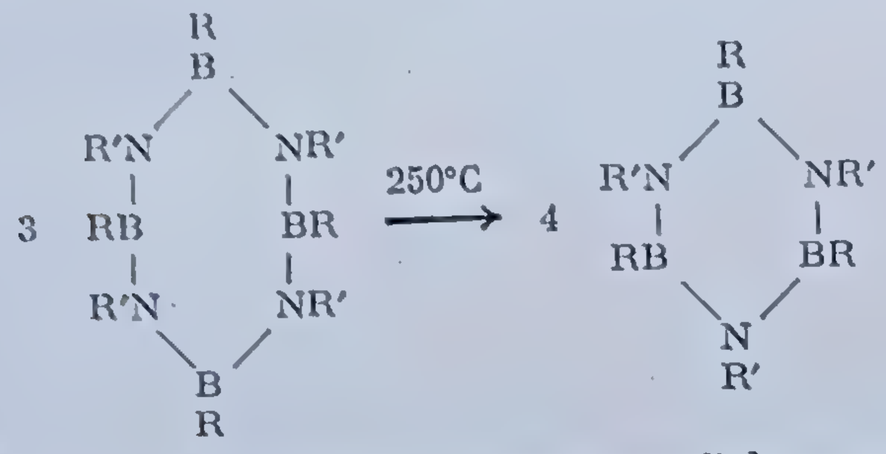
Structura ciclică și planaritatea ciclului B_2N_2 au fost confirmate printr-un studiu roentgenografic al derivatului metilic $[(R_3Si)_2N-BN-SiR_3]_2$ ($R = CH_3$).

Ciclotetraborazanii au fost obținuți în reacții ale unei trihalogenuri de bor (BCl_3 sau BBr_3) cu amine primare care conțin grupări organice voluminoase (R = *terț*-butil, izopenil etc.) :

$$BX_3 + RNH_2 \xrightarrow[-RNH_2 \cdot HX]{} 1/4\,(XBNR)_4$$

Ciclul octaatomic B_4N_4 adoptă o conformație neplană (tip „baie") cu lungimi de legătură inegale (B—N 1,456 Å și 1,402 Å) determinate roentgenografic în compusul $(SCN)_4B_4N_4(terț\text{-}C_4H_9)_4$. Inegalitatea distanțelor B—N în ciclu sugerează

o alternare de legături B—N simple şi duble (ultimele formate printr-o donare suplimentară de electroni N→B). Ciclotetraborazanii sînt stabili termic şi hidrolitic. La încălzire poate avea loc o reacţie de regrupare moleculară a unităţilor RBNR′, cu formarea ciclului trimer (derivat borazinic), de exemplu R = C_6H_5, R′= *iso*-C_4H_9:



Probabil această reacţie decurge prin intermediul monomerului RB=NR′.

În tabelul 1 sînt prezentate proprietăţile fizice ale **c.**

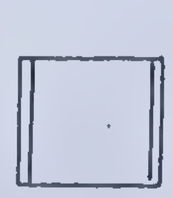
Tabelul 1

Proprietăţi fizice ale cicloborazanilor

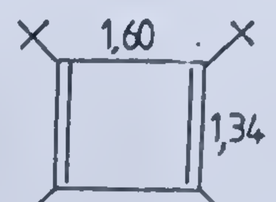
Compus	p.t., °C	p.f. °C/mm Hg
Ciclodiborazani $(RBNR')_2$		
$R = terţ\text{—}C_4H_9$; $R' = terţ\text{—}C_4H_9$		72/0,005
$R = (CH_3)_2Si_2N$; $R' = (CH_3)_3Si\text{—}$	212	subl. 110/0,1
Ciclotriborazani $(RBNR')_3$		
$R = R' = H$	—56	55
$R = F$; $R' = H$	122	
$R = Cl$; $R' = H$	83...84	
$R = Br$; $R' = H$	128...129	
$R = I$; $R' = H$	134	
$R = H$; $R' = C_2H_5$	—49	72...76/24
$R = H$; $R' = CH_3$	—7,8	133
$R = CH_3$; $R' = H$	31,5	129...131
$R = CH_3$; $R' = CH_3$	97,1	221
Ciclotetraborazani $(RBNR')_4$		
$R = C_6H_5$; $R' = iso\text{—}C_4H_9$	232	
$R = Cl$; $R' = terţ\text{—}C_4H_9$	249	
$R = Br$; $R' = terţ\text{—}C_4H_9$	243...245	
$R = SCN$; $R' = terţ\text{—}C_4H_9$	239	
$R = OCN$; $R' = terţ\text{—}C_4H_9$	237	

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 1, Wiley-Interscience, London, 1970, p. 236, 240.

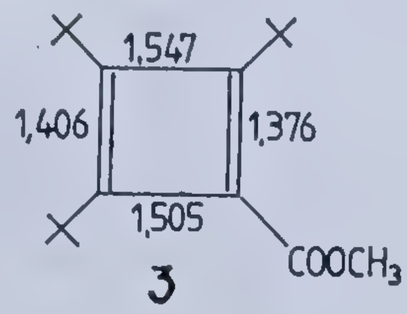
CICLOBUTADIENĂ, (1), sau [4]anulena (v. *Anulene*), cea mai simplă hidrocarbură ciclică neutră din seria $4n$ a lui Hückel. În conformitate cu postulatul lui Hückel (1931), o astfel de hidrocarbură este antiaromatică, avînd o stabilitate termodinamică şi cinetică reduse. Eforturile de a sintetiza **c.** au început cu lucrările lui Kekulé (1872), Perkin (1894) şi Willstäter (1905), au continuat cu studiile lui Criegge (1956—1969), Neniţescu şi Avram (1956—1970) şi s-au concretizat în izolarea **c.** nesubstituite în matrice de argon, la 8—20K, de către Liu (1972) şi Chapman (1973). Obţinută în fază gazoasă, prin reacţie termică sau fotochimică, la 0,1 Torr, are un timp de înjumătăţire de 2 ms, în timp ce la 0,035 Torr acesta devine 10 ms. Spre deosebire de termenul de bază, **c.** substituite cu trei sau patru grupări voluminoase sînt stabile chiar la temperatura camerei, cum este cazul compuşilor **4** şi **5**.



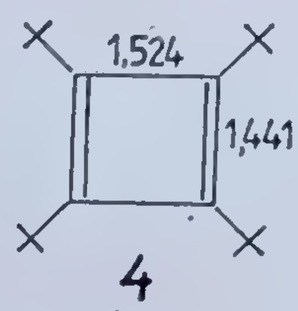
1



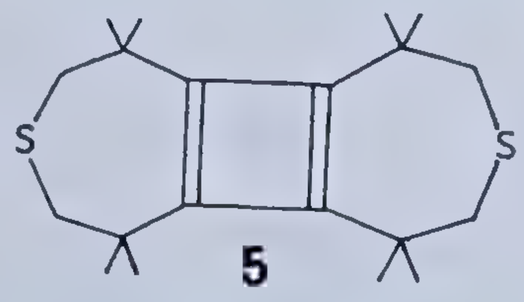
2
(1976)



3
(1977)



4
(1978)

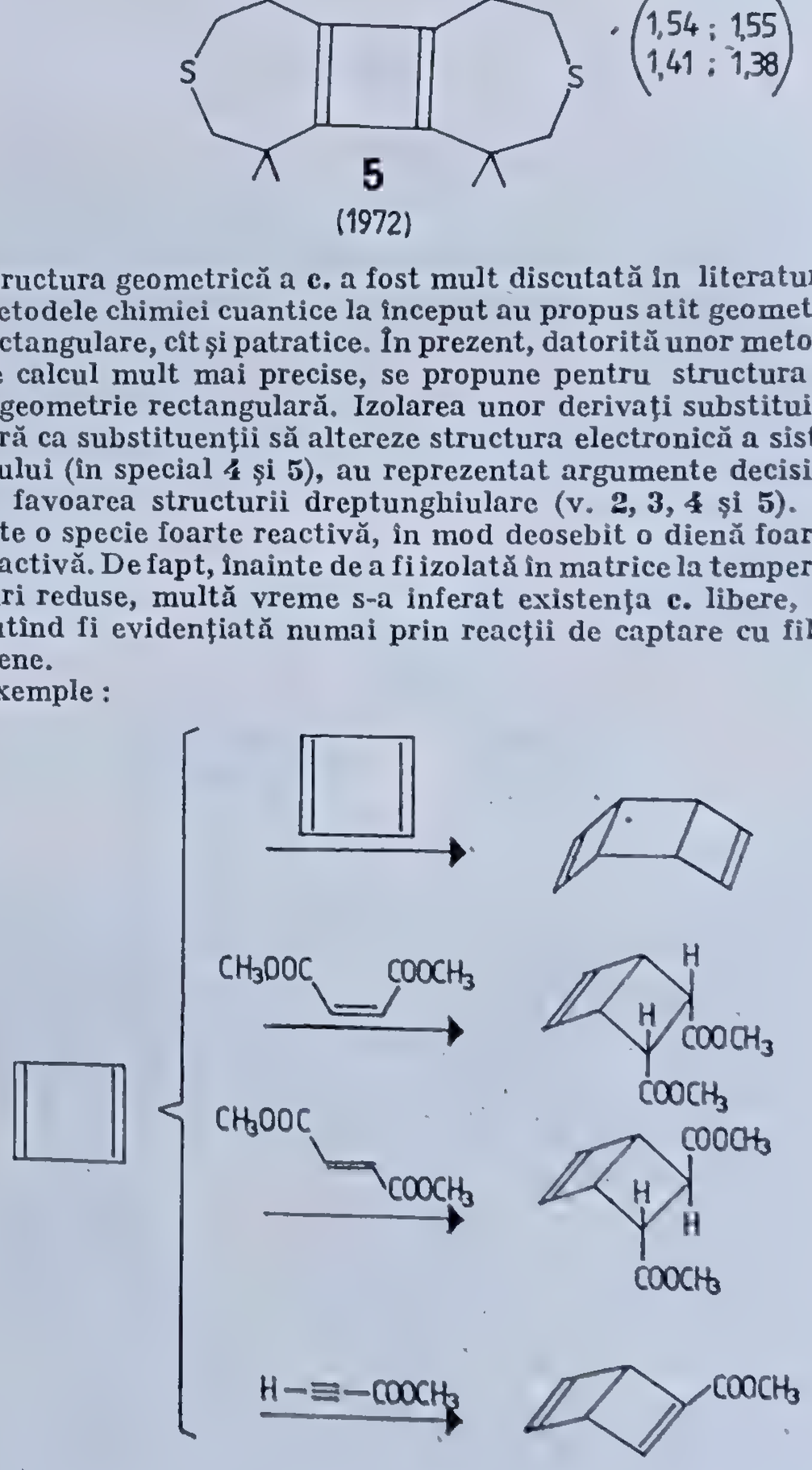


5
(1972)

(1,54 ; 1,55
1,41 ; 1,38)

Structura geometrică a **c.** a fost mult discutată în literatură. Metodele chimiei cuantice la început au propus atît geometrii rectangulare, cît şi patratice. În prezent, datorită unor metode de calcul mult mai precise, se propune pentru structura **c.** o geometrie rectangulară. Izolarea unor derivaţi substituiţi, fără ca substituenţii să altereze structura electronică a sistemului (în special **4** şi **5**), au reprezentat argumente decisive în favoarea structurii dreptunghiulare (v. **2**, **3**, **4** şi **5**). **C.** este o specie foarte reactivă, în mod deosebit o dienă foarte reactivă. De fapt, înainte de a fi izolată în matrice la temperaturi reduse, multă vreme s-a inferat existenţa **c.** libere, ea putînd fi evidenţiată numai prin reacţii de captare cu filodiene.

Exemple :

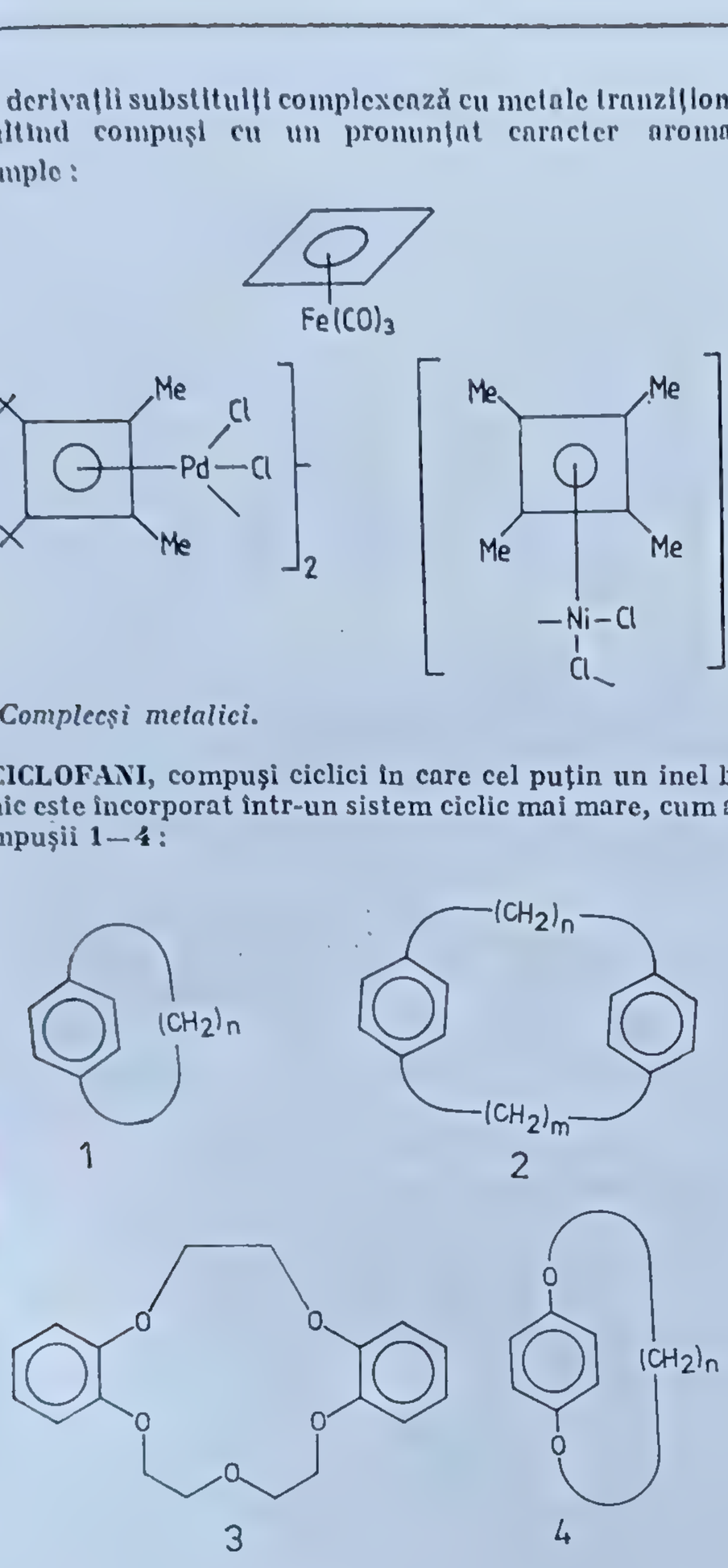


Date spectrale cunoscute şi acceptate ca aparţinînd **c.** sînt benzile de la 1240 şi 570 cm^{-1} în spectrul IR, şi banda de la 200 nm în spectrul UV.

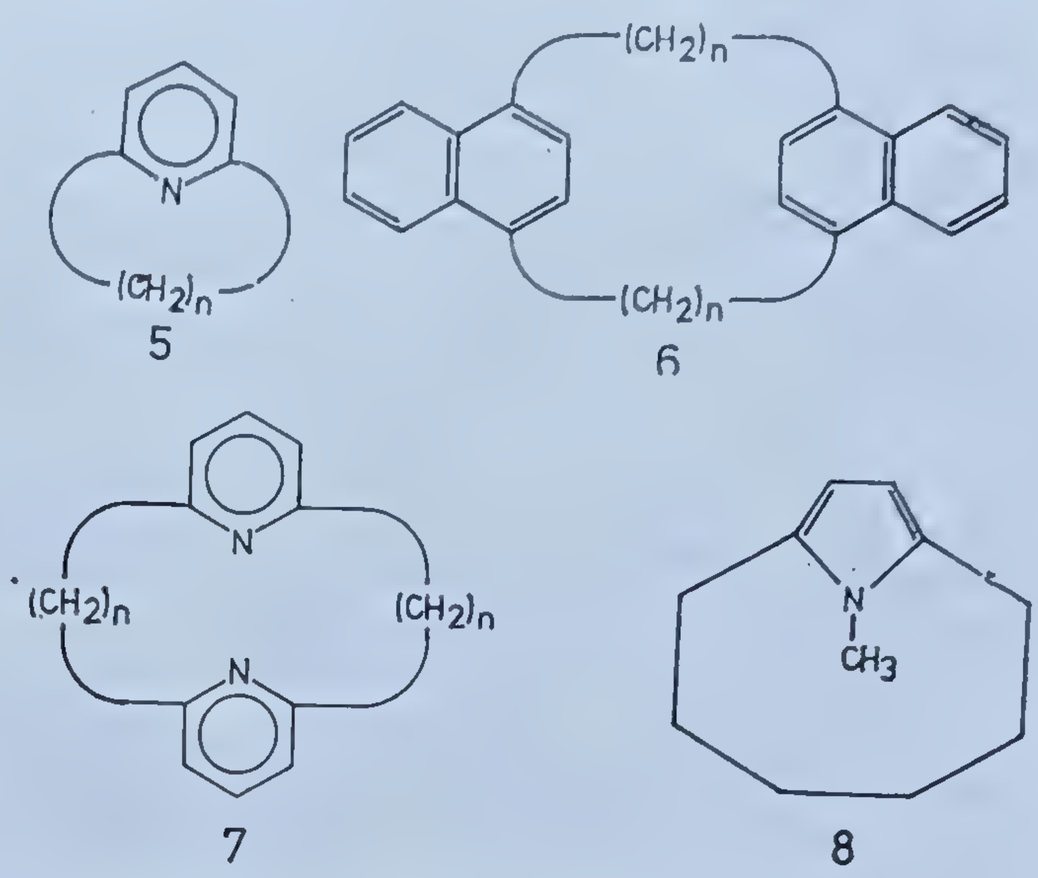
C. şi derivaţii substituiţi complexează cu metale tranziţionale, rezultînd compuşi cu un pronunţat caracter aromatic. Exemple :

v. *Complecşi metalici.*

CICLOFANI, compuşi ciclici în care cel puţin un inel benzenic este încorporat într-un sistem ciclic mai mare, cum ar fi compuşii **1—4** :

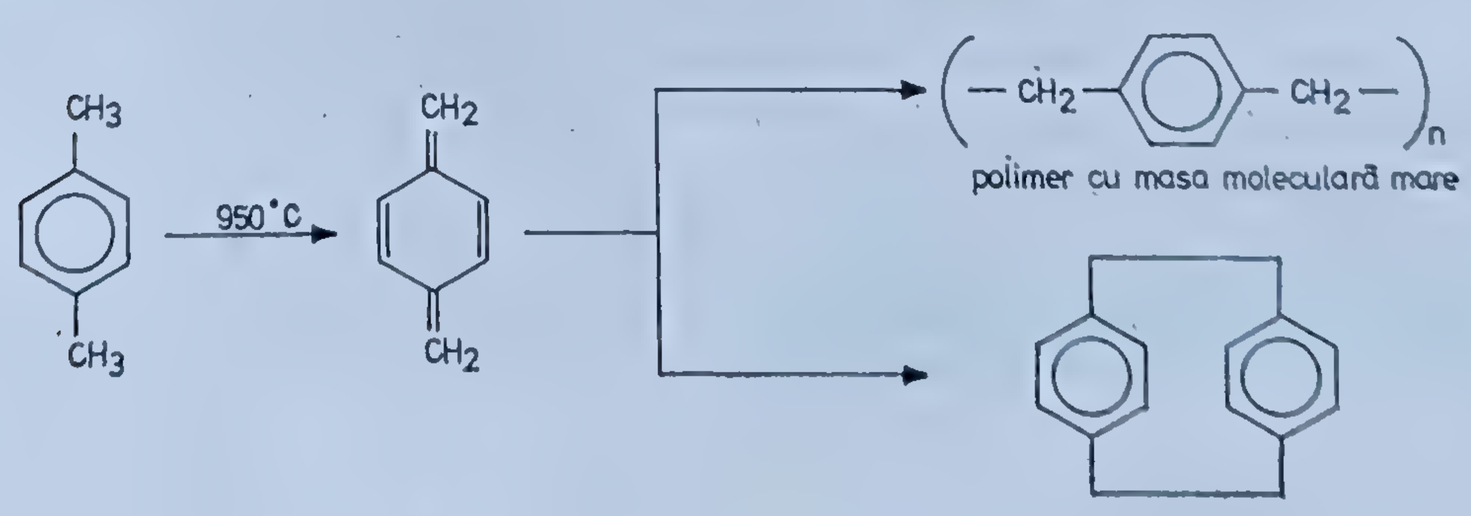


prin înglobarea inelului benzenic în sistemul policiclic. Astfel, compuşii **5—8**, asemănători cu compuşii **1—4**, sînt numai fani, nu însă şi c. :



Compusul **5**, asemănător compusului **1**, are înglobat în ciclu un inel piridinic în locul inelului benzenic, prin aceasta nesatisfăcînd condiţia enunţată. Toţi compuşii **1—8** se caracterizează însă prin înglobarea în sistemul ciclic sau policiclic a cel puţin unui sistem aromatic, carbociclic sau heterociclic, prin aceasta fiind *fani*. Noţiunea de fan şi c. s-a dovedit a fi deosebit de utilă în folosirea unei nomenclaturi raţionale şi simple pentru compuşi cu această structură. Aşa cum rezultă din formulele de mai sus, în categoria acestor compuşi intră derivaţi care în literatură sînt cunoscuţi şi sub alte denumiri, cum ar fi compuşii *ansa* (de exemplu **4**), *eterii coroană* (de exemplu **3**) etc.

Istoric. În 1949 C. J. Brown a izolat hidrocarbura **2***a*(**2**, $m = n = 2$), prin extragerea polimerului obţinut prin piroliza *para*-xilenului. Desigur, în această piroliză se formează o polienă, paraxililena **9**, care fie se polimerizează, fie se dimerizează la **2***a* printr-o ciclodimerizare în poziţiile 1,6 ale sistemului chinodimetanic :



9 **2a**

În caracterizarea structurii c. intră numărul inelelor aromatice înglobate în sistemul macrociclic sau policiclic, puntea sau punţile care cuprind între ele sistemele aromatice şi poziţiile între care se leagă aceste punţi de inelele aromatice. C. fac parte dintr-o clasă de compuşi ciclici şi policiclici mult mai largă, clasa „fanilor" (v. *Fani*), denumirea de c. aplicîndu-se strict numai pentru compuşi de tip **1—4**, caracterizaţi

Hidrocarbura **2a** a atras imediat atenţia datorită proprietăţilor deosebite pe care aceasta ar trebui să le prezinte. D. J. Cram şi H. Steinberg (1951) au elaborat metode pentru sinteza lui **2a** şi pentru homologii superiori ai acesteia (**2**, $m = 2$; $n = 2, 3, 4$). Tot ei propun pentru **2a** denumirea de *paraciclofan*. Denumirea este adoptată scurtă vreme după aceea de către W. M. Schubert, W. A. Sweeney şi H. K.

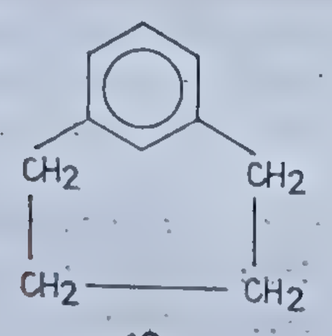
Latourette (1954), care au folosit-o şi pentru compuşi cu punţile între nucleele aromatice în *meta (metaciclofani)*, iar B. H. Smith (1964) o extinde şi la compuşii heterociclici, având heteroatomul fie în punte (de exemplu 3), fie cu heteroatomul în inelul aromatic (de exemplu 5). În studiile iniţiate de D. J. Cram, acesta a arătat că obligativitatea nucleelor aromatice de a fi comprimate faţă-în-faţă într-un sistem policiclic foarte tensionat, ca în cazul compusului **2***a*, trebuie să ducă la proprietăţi interesante şi anume : efecte de rezonanţă interstiţială, rezultat al respingerii $\pi-\pi$ dintre norii de electroni π ai celor două inele benzenice ; efecte asupra vitezelor şi efecte de orientare neobişnuite în comparaţie cu benzenul ; posibilitatea formării de complecşi de transfer de sarcină intramoleculari.

Aceste previziuni asupra reactivităţii **c.** au fost în întregime confirmate. În 1969, F. Vögtle recunoaşte avantajul folosirii nomenclaturii-fan pentru compuşii **1—8**, mult mai simplă decît nomenclatura folosită pînă atunci. Astfel, compusul **2***a*, conform regulilor IUPAC este denumit : triciclo[8.2.2.$2^{4,7}$] hexadeca-4,6,10,12,13,15-hexaena, în timp ce prin nomenclatura fan, acesta se numeşte [2_2]paraciclofan.

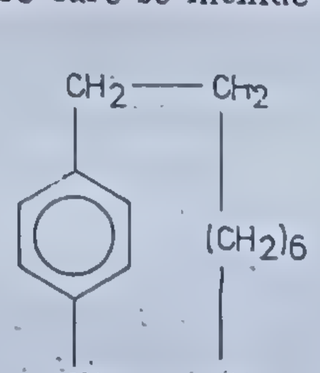
Nomenclatură. Folosind propunerea iniţială a lui Cram, extinsă de Schubert şi Smith, Vögtle a adaptat regulile IUPAC pentru aceşti compuşi. Din regulile nomenclaturii fan (v. *Fani*), extragem următoarele reguli, aplicabile pentru **c.** :

1) Termenul de **c.** implică faptul că sistemul conţine cel puţin un inel benzenic (fiind astfel un sistem policiclic) şi una sau mai multe punţi care posedă *n* atomi, $n \geqslant 0$ (zero).

2) În caz că sistemul posedă un singur inel benzenic şi o singură punte cu *n* atomi de carbon (de exemplu **1**), denumirea sa va fi redată prin [*n*] *(l, m)ciclofan*, în care în paranteză pătrată se trece numărul atomilor din punte, iar în paranteze rotunde, poziţiile din benzen între care se închide puntea :



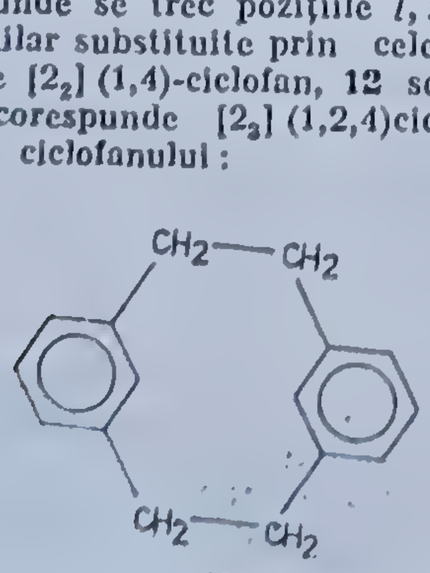
10



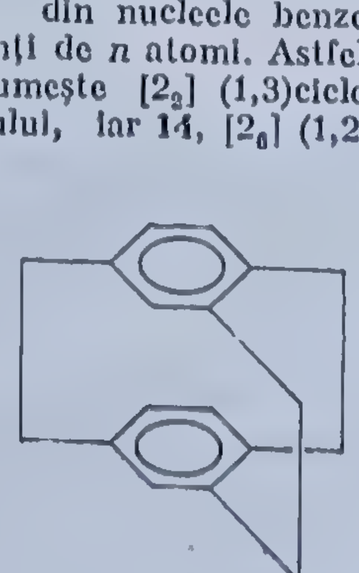
11

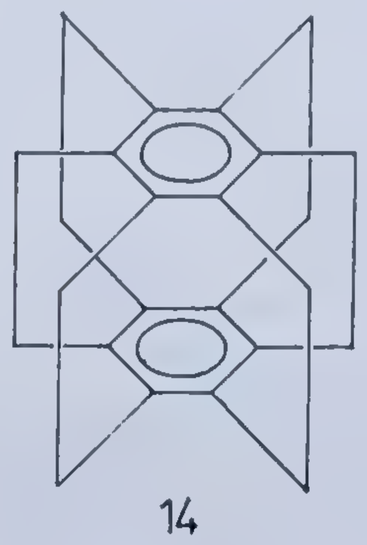
Astfel, **10** se numeşte [4] (1,3) ciclofan, iar **11**, [10] (1,4)ciclofan.

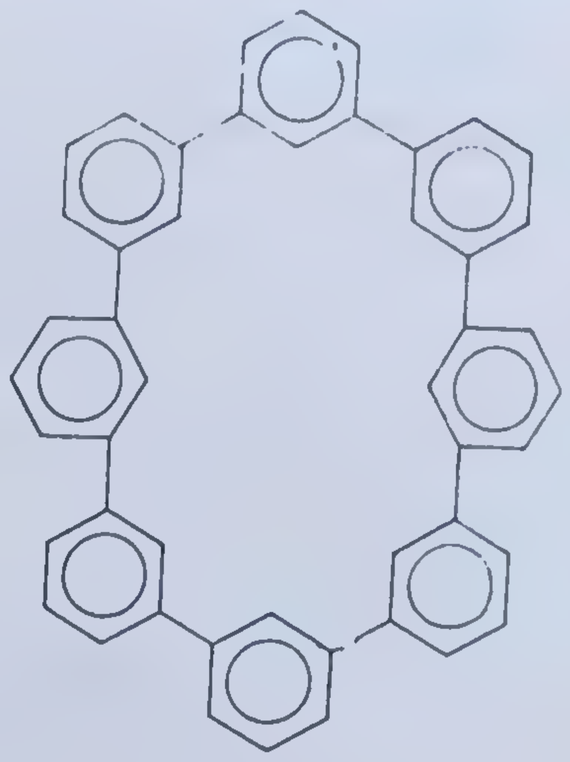
3) În caz că există 2 sau mai multe nuclee benzenice şi 2 sau mai multe punţi identice, denumirea va fi redată prin [n_r] (*l, m, ...*)ciclofan, în care în paranteză pătrată se trece numărul *n* de atomi de carbon din punte, indicele inferior *r* referindu-se la numărul de punţi identice ; în paranteze rotunde se trec poziţiile *l, m, ...* din nucleele benzenice similar substituite prin cele *r* punţi de *n* atomi. Astfel, **2***a* este [2_2] (1,4)-ciclofan, **12** se denumeşte [2_3] (1,3)ciclofan, **13** corespunde [2_3] (1,2,4)ciclofanului, iar **14**, [2_6] (1,2,3,4, 5,6) ciclofanului :



12


13


14


15

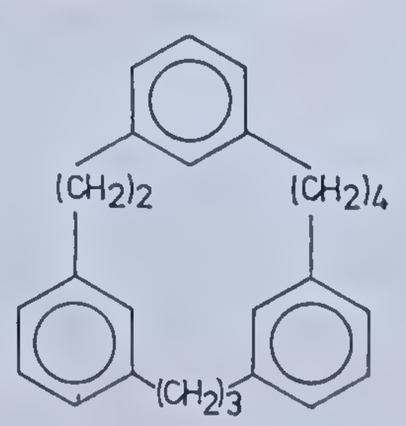
Paranteza rotundă poate fi omisă, în cazurile în care poziţiile pot fi specificate altfel. **C. 2***a* se denumeşte curent [2_2] paraciclofan, **12** [2_2]metaciclofan, iar **15** este denumit [0_8] metaciclofan. Compusul **14** este cunoscut şi sub numele de *superfan*.

4) În caz că sînt două sau mai multe nuclee benzenice cu mai multe punţi negale între ele, atunci :

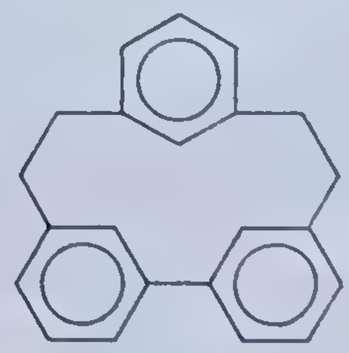
a) dacă nucleele benzenice sînt similar substituite, structura **c.** se desemnează prin : [*u. v.z..*] (*l, m, ...*)ciclofan ;

b) dacă nucleele sînt substituite diferit, structura se indică prin [*u.v.z...*](*l, m*)(*n, o*)... ciclofan, în care *u, v, z..* sînt numărul de atomi de carbon din punţile diferite ale **c.**, *l, m, ...* poziţiile între care se leagă punţile.

Pentru exemplificare se indică **c. 16—18** :

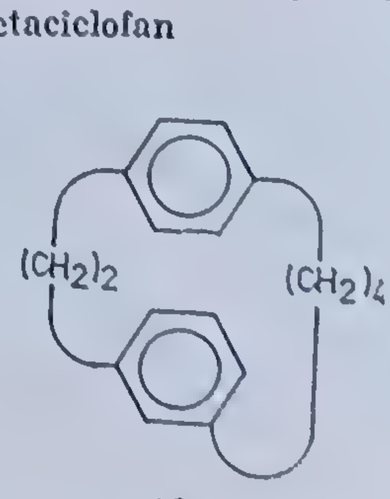


16


17

[2.3.4] (1,3)ciclofan
sau [2.3.4]metaciclofan

[2.2.0]metaciclofan

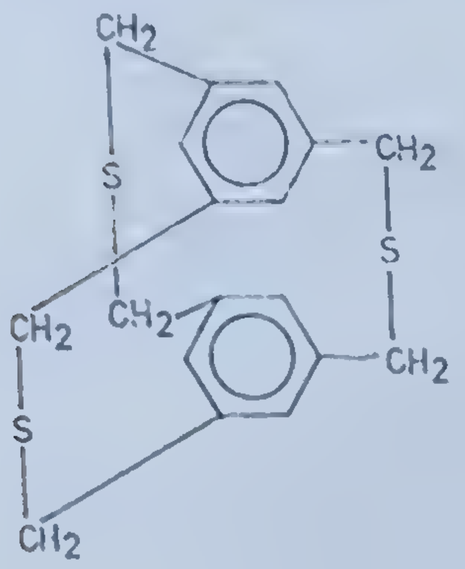


18

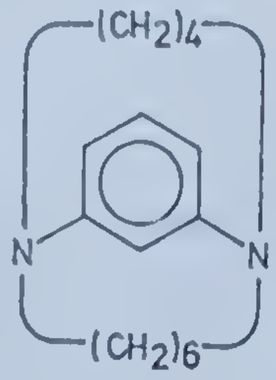
[2.4](1,3)(1,4)ciclofan

5) În caz că puntea are unul sau mai mulţi heteroatomi, se indică poziţiile acestora, conform regulilor IUPAC în vigoare, aplicîndu-se apoi regulile precedente. Astfel, eterul coroană **3** se va numi 1,4,7,14,17-pentaoxa[7.4]ortociclofan. Compusul **19** se denumeşte 2,11,20-tritia-[3.3.3](1,3,5)ciclofan, iar **20**

este 1,8-diaza $[4^{1,8}](6)$metaciclofan :



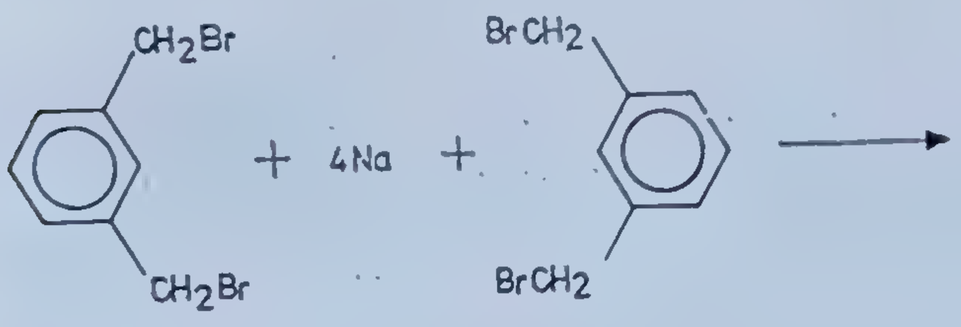
19

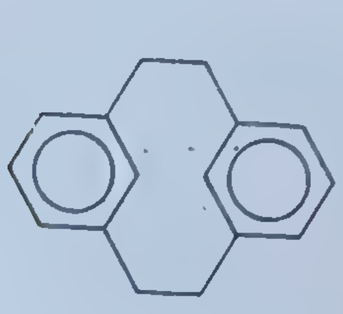


20

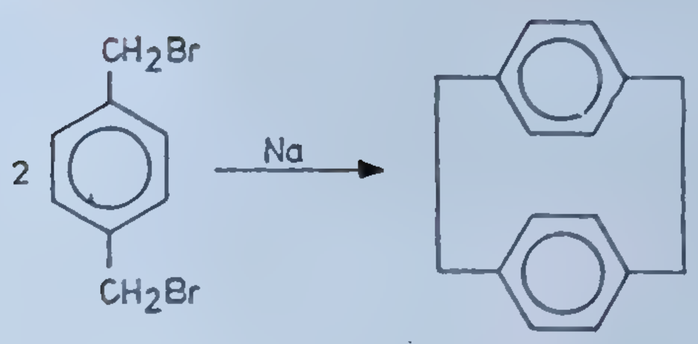
Metode de obținere.

— *Reacția Wurtz.* Metoda de sinteză Wurtz a fost aplicată în multe cazuri, de exemplu în sinteza compușilor **2** sau a $[2_2](1,3)$ciclofanului **12**. Randamentele nu depășesc 20%, metoda este însă avantajoasă, dacă derivații halogenați sînt accesibili :



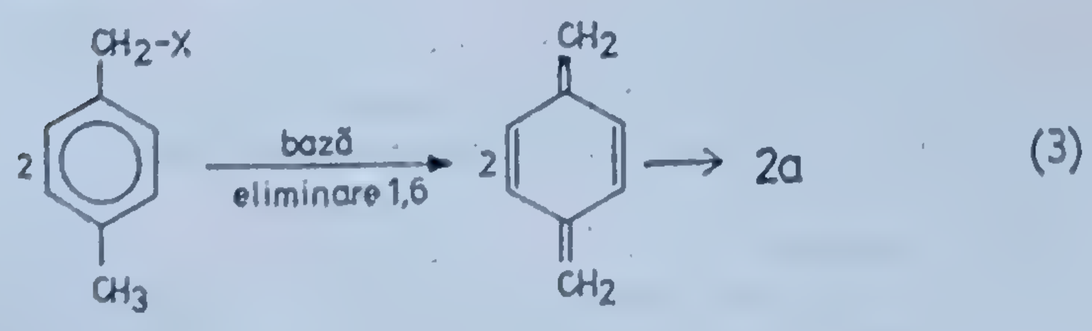


12 (1)



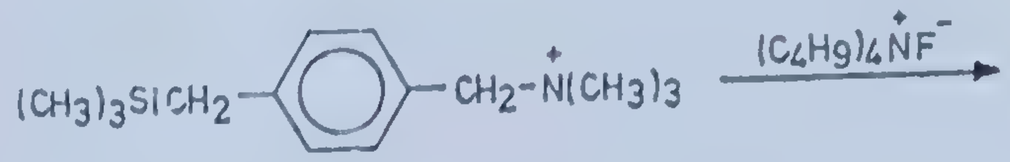
2a (2)

— *Reacții de eliminare.* Pentru obținerea paraciclofanilor, Cram și colaboratorii săi au folosit eliminarea 1,6 din compuși de tip **21**, aplicînd metoda ultradiluțiilor. *p*-Xililena **9** formată intermediar prin adiție 1,6-1,6 ale sistemului chinodimetanic generează **2***a* :

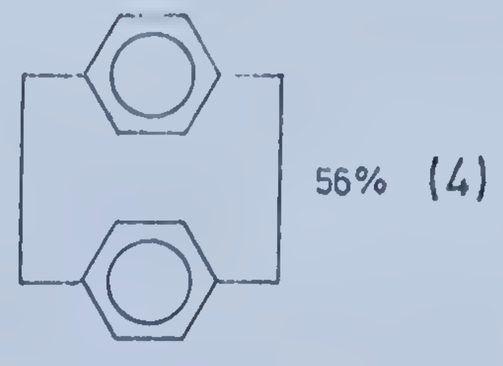


21 9 (3)

Y. Ito și colab. (1981) au aplicat o interesantă variantă a reacției de eliminare (3), folosind trimetilsilil derivatul **22**, drept materie primă, și ionul de fluor, drept reactant :



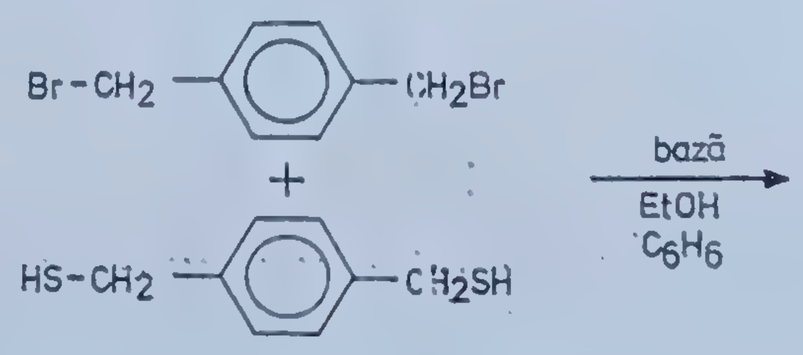
22

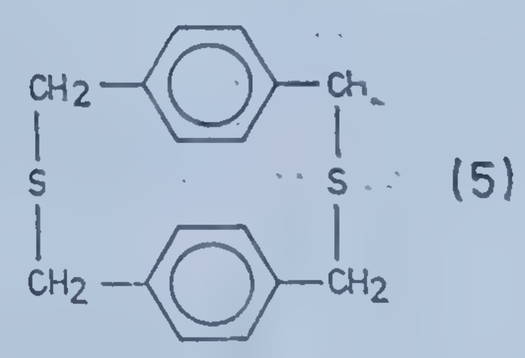


56% (4)

Piroliza xilenilor, metoda Wurtz și reacțiile de eliminare au fost practic singurele metode aplicate în sinteza c. pînă în jur de 1970.

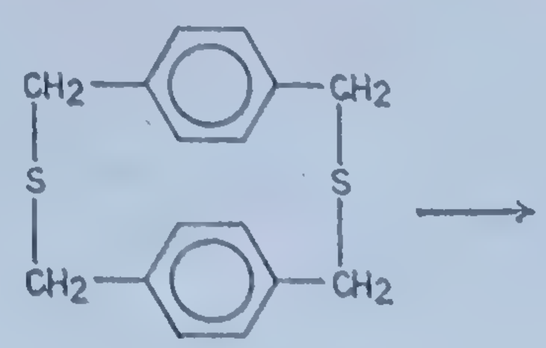
— *Metoda ditiaciclofanilor.* Vögtle (1969) a pus la punct o metodă de sinteză a c., care constă într-o reacție de cuplare cu formarea unui ditiaciclofan, urmată de o reacție de eliminare a sulfului. Reacția de cuplare se poate realiza pornind de la dibromuri de xilil și sulfură de sodiu. Se preferă însă să se cupleze o dibromură cu un dimercaptan, de exemplu :



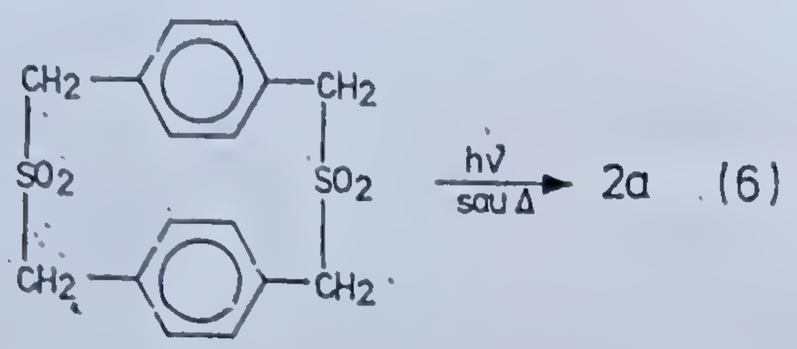


23 (5)

Transformarea ditiaciclofanilor în c. se poate realiza în diferite moduri, de exemplu fotochimic, în prezență de trimetilfosfit. O altă posibilitate este ca disulfura **23** să se transforme în disulfonă, iar aceasta fie fotochimic, fie pirolitic să fie desulfurată la c. :

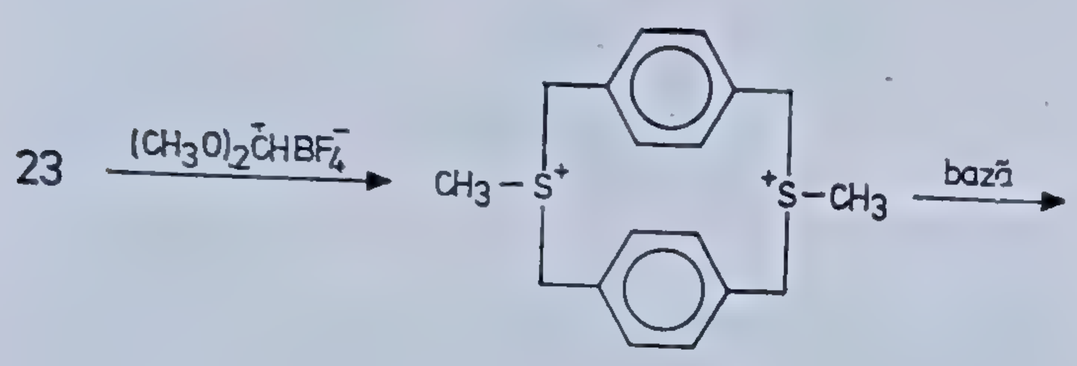


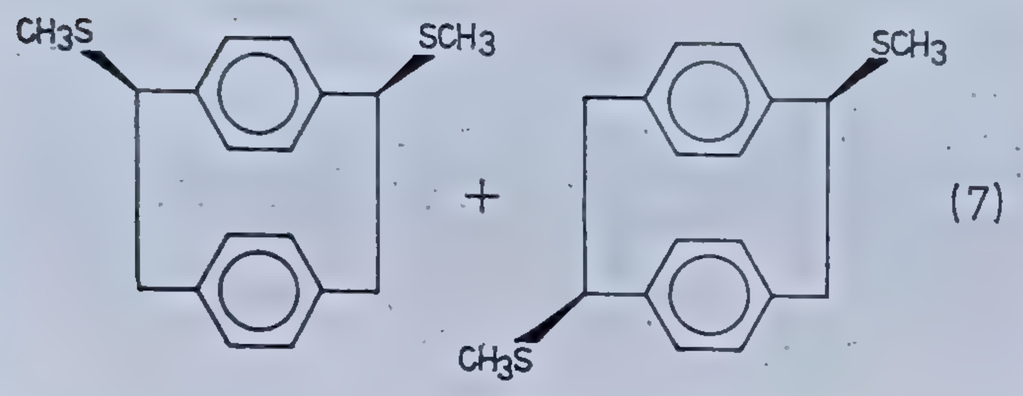
23



24

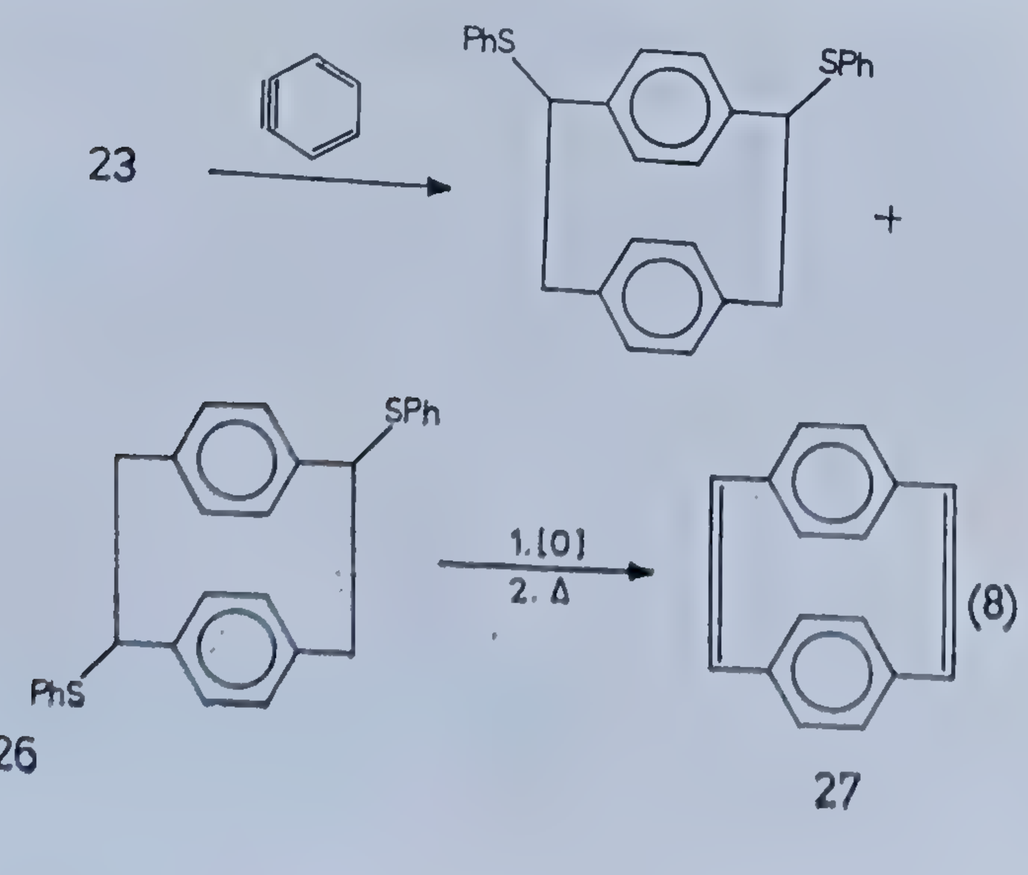
Ditiaciclofanii pot fi transformați prin intermediul unei transpoziții Wittig sau Stevens într-un amestec de disulfuri izomere (de exemplu, **23** → **25**) :





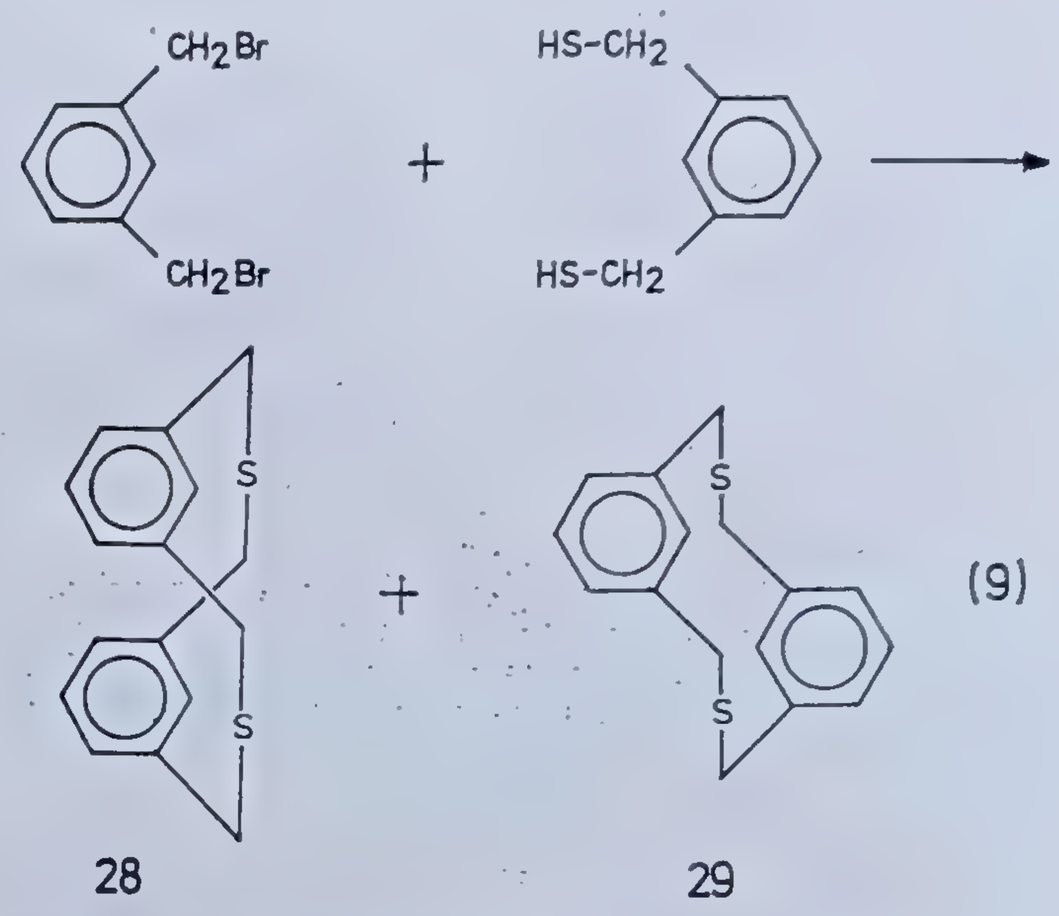
25

Desulfurarea disulfurilor de tip **25** se poate realiza de asemenea în diferite moduri, cel mai bine la tratare cu Ni-Raney. C. nesaturat **27**, [2_2] (1,4)ciclofan-1,9-dienă, poate fi obținut din ditiaciclofanul **23** la tratare cu benzin. Se obține un amestec de difenilsulfuri **26**, care fără separare se oxidează la acizii fenilsulfinici corespunzători. Descompunerea termică a acestora dă diena **27** cu un randament de 54% (V. Boekelheide și colab., 1978) :



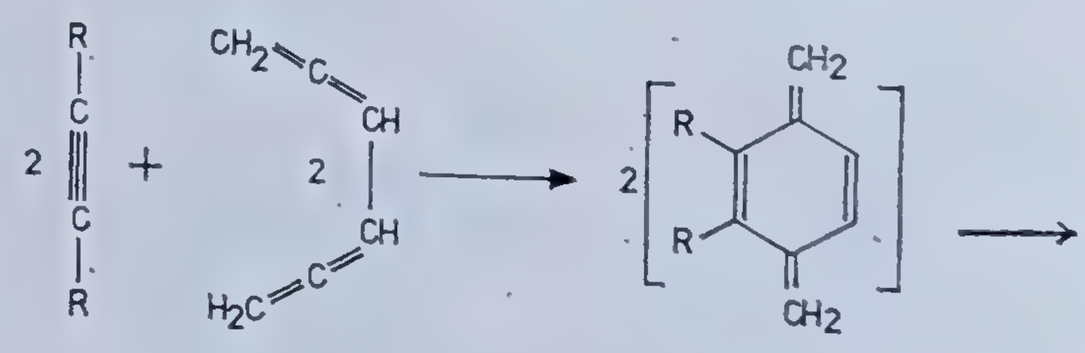
26 27

În obținerea ditiametaciclofanilor prin această metodă, în faza de cuplare se pot obține doi diastereoizomeri, *sin* (28) și *anti* (29) :

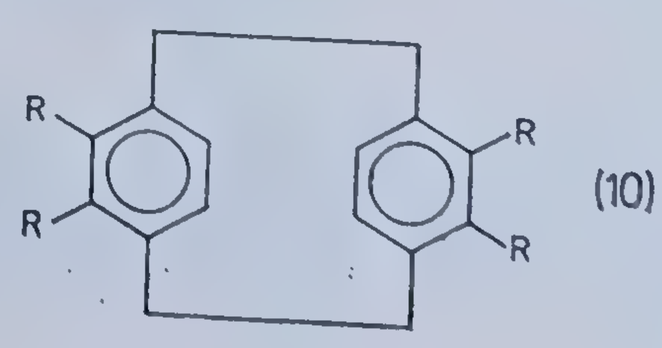


28 29

Proporția dintre izomerii *sin* și *anti* depinde de natura substituenților din nucleele aromatice, precum și de condițiile de lucru. Izomerii nu sînt interconvertibili în condițiile de lucru. Izomeria *sin-anti* poate apare și la metaciclofani. În cazul compusului simplu **12** nu se cunoaște decît izomerul *anti*. — *Prin sinteză dien*. Prin tratarea 1,2,4,5-hexatetraenei cu acetilene se formează paraciclofani cu randamente satisfăcătoare (H. Hopf, 1972). Se consideră că se formează intermediar un derivat de *p*-xililenă, **31**, care se dimerizează :

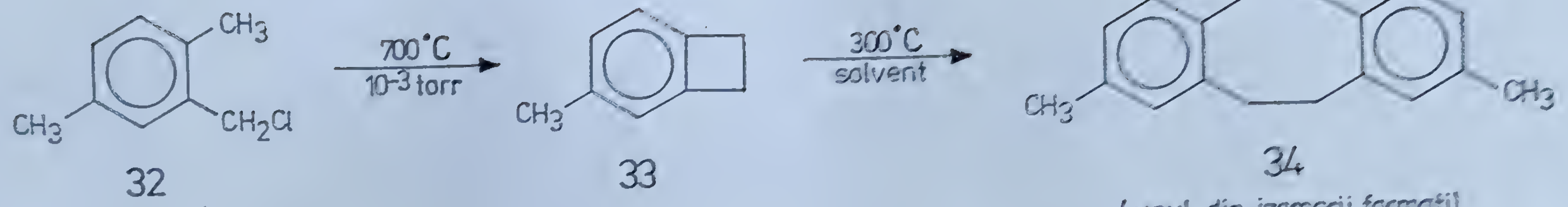


30 31



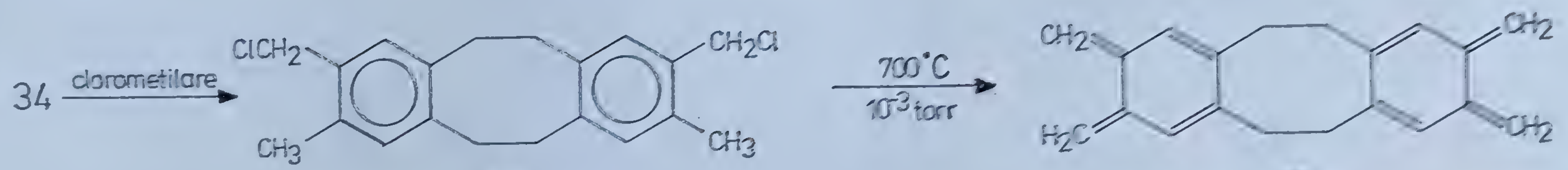
În cazul folosirii acetilenelor monosubstituite sau disubstituite asimetric se pot forma patru izomeri diferiți, care în unele cazuri au fost izolați și transformați mai departe în e. superiori.

— *Metode implicînd intermediari o-xililenici*. Pornind de la o idee a lui R. Gray (1978), V. Boekelheide a obținut [2_4] (1,2,4,5)ciclofanul (**37**) în mai multe etape, din clorura de benzil **32** :



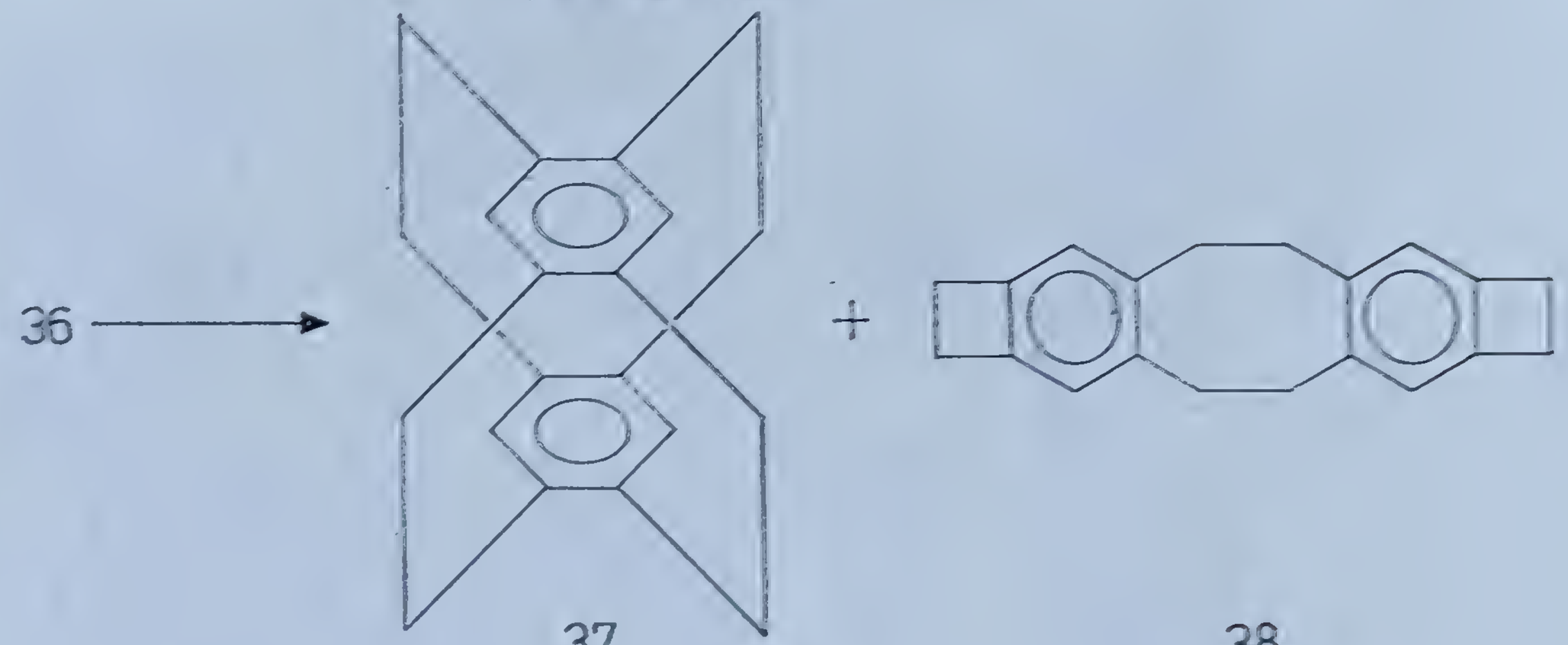
32 33 34

(unul din izomerii formați)



35 36

(unul din izomeri)



37 38

Printr-o metodă similară, Boekelheide a reușit să obțină și $[2_3](1,2,3,-4,5)$ciclofanul (1981).

Proprietăți

Proprietăți fizice și geometrie. Trăsătura caracteristică a c. este interacțiunea sistemelor de electroni π ale celor două nuclee benzenice. Prin combinarea acestora se formează un sistem π în care orbitalii de frontieră (cel ocupat superior, HOMO, respectiv cel vacant inferior, LUMO) sînt mai puțin distanțați energetic decît în benzen. Diferența de energie dintre aceștia este minimă la $[2_n]$ciclofani, este încă prezentă la $[3_n]$ciclofani și este practic absentă la $[4_n]$ciclofani. Această structură electronică determină o serie de proprietăți fizice ale c., diferite de ale compușilor aromatici aciclici. Astfel, în spectrul UV al acestora apare o bandă a c. la lungimi de undă mai mari decît în benzen (λ_{max}=280—315 nm), de intensitate mică (ε = 200—500). Pentru c. **2***a*, banda respectivă este situată la 302 nm (ε = 199), în timp ce pentru $[2_3](1,3)$ ciclofan (**12**) λ_{max} = 276 nm' (ε = 356), în acord cu faptul că întrepătrunderea celor două sisteme π e mai puțin avansată în sistemul metaciclofanului (conformerul *anti*), decît într-un paraciclofan. În spectrul RMN, protonii aromatici apar mai ecranați decît în compușii aciclici corespunzători. Astfel, în *p*-xilen, aceștia apar la δ 7,05 ppm, iar în **2***a* la 6,47 ppm. Această deplasare la cîmpuri mai înalte este considerată ca fiind produsă de efectul de ecranare a curentului de inel produs de nucleul benzenic opus. Spectrele RMN permit observarea transformărilor conformaționale în seria c., a izomerizărilor *sin-anti* pentru metaciclofani, sau a izomerizărilor de schelet ai acestor compuși. În c. tensionați, cum ar fi $[2_2]$ (1,4)ciclofanii, inelele benzenice nu sînt plane, deformarea cea mai frecvent observată fiind cea corespunzătoare unei deformări baie a inelului de șase atomi (fig. 1). În cazul $[2_2]$ (1,4)ciclofanului **2***a* și a derivaților săi, unghiul de deviere de la planaritate este de 12,6°, iar

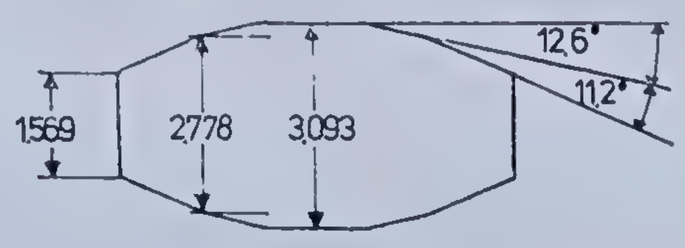
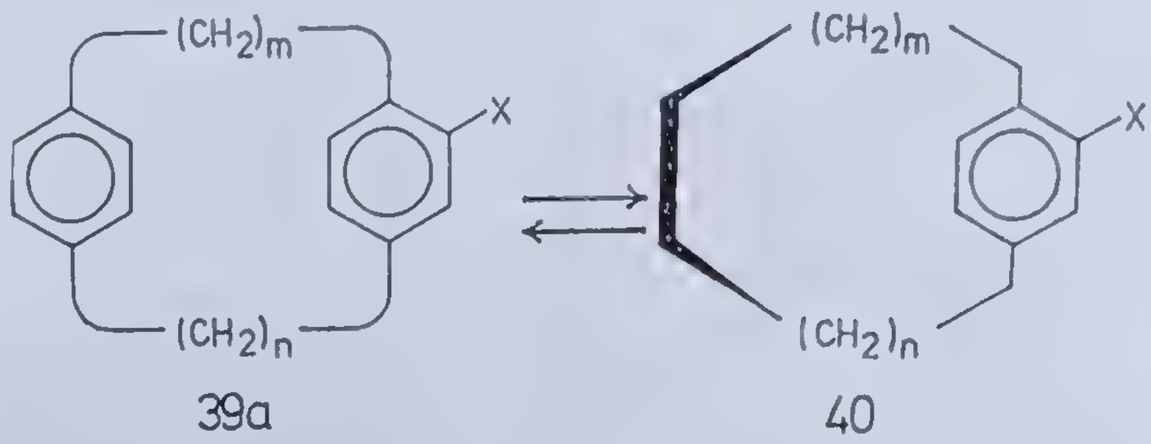


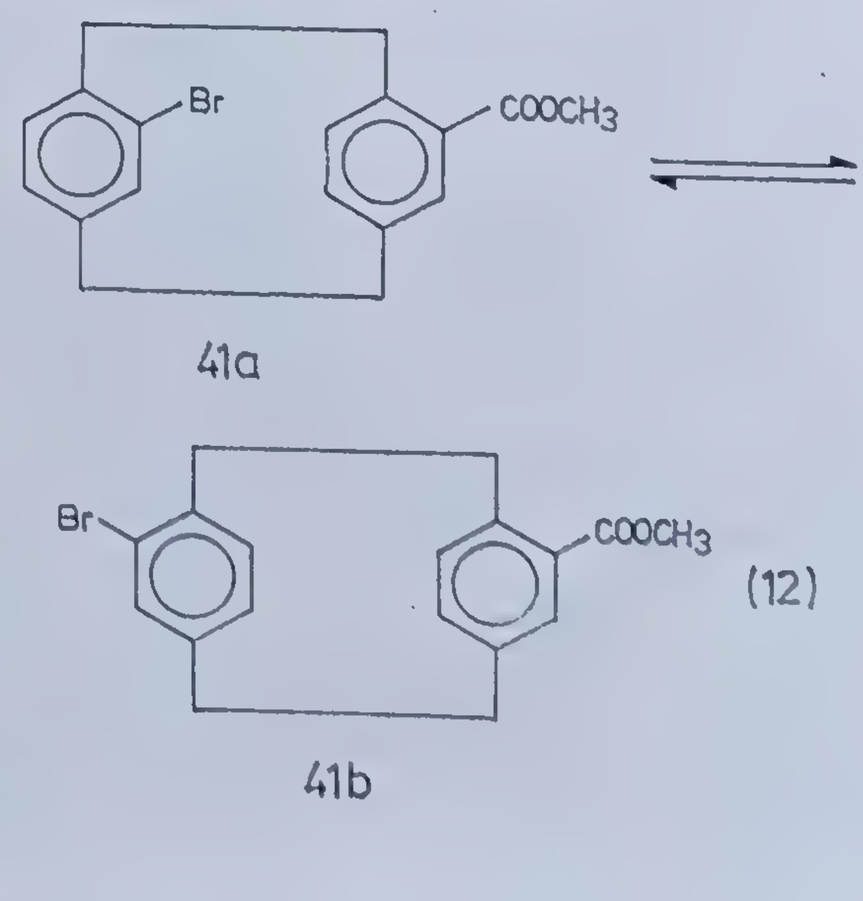
Fig. 1.

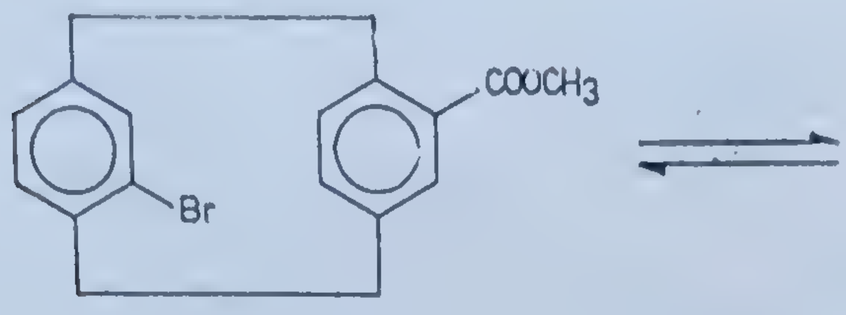
distanța maximă dintre cele două inele de cca 3 Å. Această distanță scade la 2,62 Å în cazul superfanului ($[2_6]$ (1, 2, 3, 4, 5, 6)ciclofanul), în care cele două inele benzenice sînt plane. Geometria c. imprimă o tensiune în acești compuși, care a fost calculată pentru termenii mai importanți, iar pentru unii a fost determinată experimental din căldurile de combustie. Astfel, pentru **2***a*, energiile de tensiune calculate și determinate sînt 28, respectiv 31 kcal/mol; pentru **12** valorile sînt 15 și respectiv 12 kcal/mol, substanțial mai mici. Valorile cele mai mari au fost calculate pentru superfan (60 kcal/mol). Tensiunea în sistemul c. este responsabilă de comportarea lor în multe din reacțiile chimice pe care le suferă acești compuși. O altă consecință este rigiditatea scheletului, care determină apariția activității optice la unii din membrii acestei clase. *Transformări termice.* La temperaturi înalte, c. pot suferi două tipuri de transformări: transformări fără ruperi de legături carbon-carbon și transformări având loc cu ruperi de legături carbon-carbon. a) *Transformările fără ruperi de legături carbon-carbon* implică rotații în jurul legăturilor din sistemul macrociclic. Aceste rotații pot fi ușor observate în cazul compușilor optic activi. Astfel, paraciclofanii **39** pot exista sub forma a doi enantiomeri:



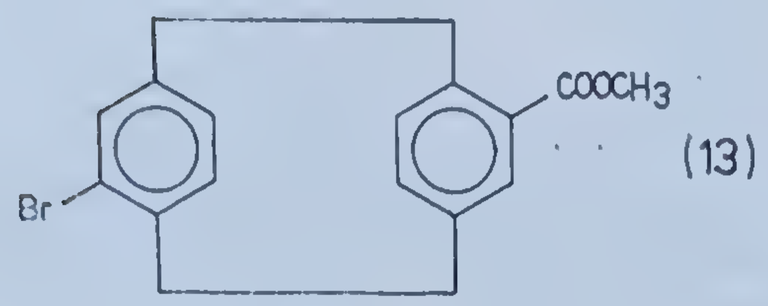
39b

Procesul de racemizare (11) implică rotația unuia dintre nuclee, geometria cea mai bogată în energie în transformarea (11) fiind redată prin **40**. Bariera de energie a rotației depinde de valorile *m* și *n* ale celor două punți. Astfel, pentru **39**, cu *m*=*n*=4, procesul (11) are loc atît de rapid încît c. nu poate fi scindat în enantiomeri. Compusul cu *m*=4 și *n*=3 se racemizează la 160°C, iar cel cu *m*=*n*=3 necesită 240°C. Barierele de energie în aceste transformări variază între 15 și 33 kcal/mol. Compușii cu *m*=*n*=2 se pot racemiza la 200°C; pentru aceștia s-a demonstrat însă că racemizarea implică ruperea unei legături carbon-carbon. b) *Transformări decurgînd cu ruperi de legături carbon-carbon.* Modelele arată că pentru c. **39**, cu *n*=*m*=2, procesul (11) nu este posibil. Știut fiind faptul că la temperaturi mai înalte paraciclofanii se descompun în *p*-xililene, este posibil ca acestea să fie intermediari în racemizarea $[2_2]$ (1,4)ciclofanilor. Experiența de mai jos (H. J. Reich și J. D. Cram, 1969) demonstrează că în racemizare se rupe numai o legătură benzilică:





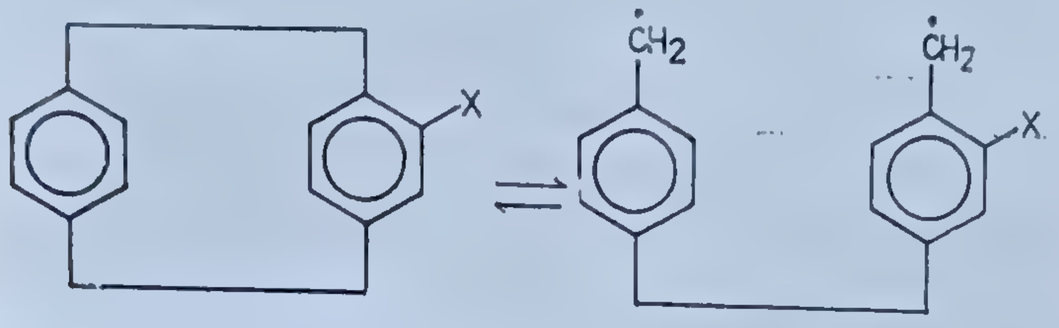
42a



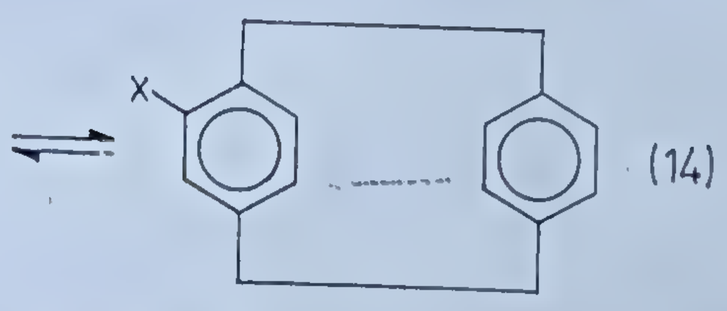
(13)

42b

Atît **41***a* cît şi **42***a* se echilibrează cu enantiomerii lor la 200°C fără însă ca **41** să se epimerizeze în **42** şi invers. Racemizarea la aceşti c. va avea loc prin ruperea unei singure legături benzilice, ducînd la formarea diradicalului **43**:

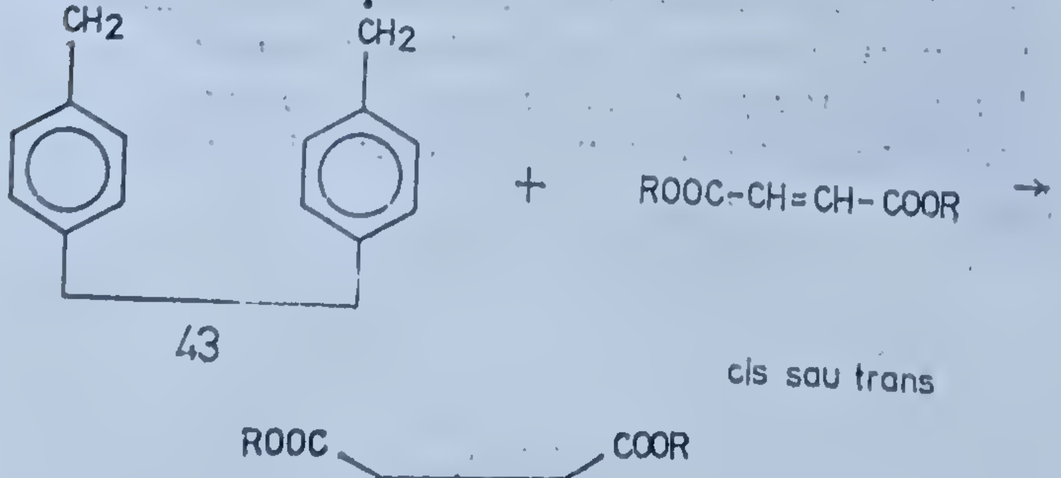


43



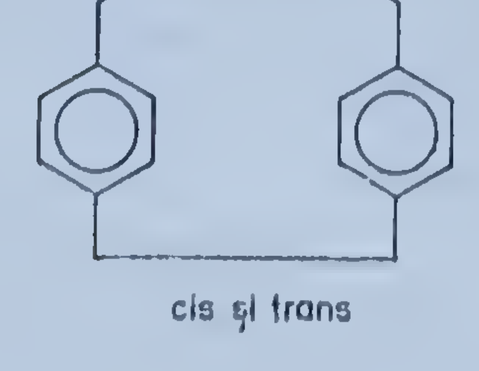
(14)

Dacă temperatura nu este foarte ridicată (cca 200°C) şi diradicalul nu se poate stabiliza altfel (de exemplu, prin extragere de atomi de hidrogen), acesta se reciclizează, procesul (14) dacă se repetă de foarte multe ori putînd duce în final la amestecul racemic. Diradicalii **43** au mai fost evidenţiaţi prin reacţii de captare, de exemplu:



43

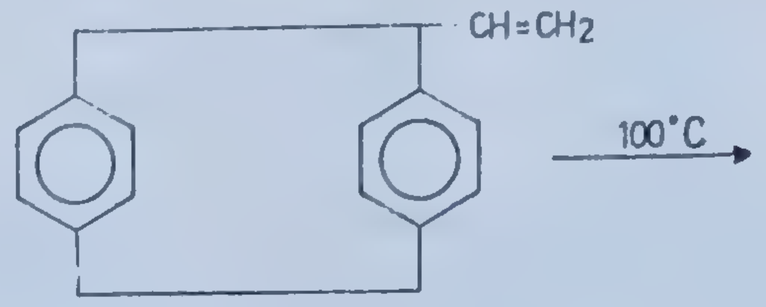
cis sau trans



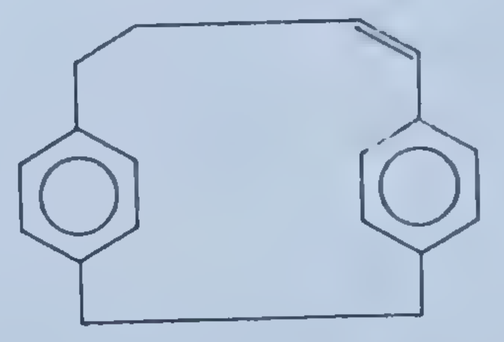
(15)

cis şi trans

Reacţia de izomerizare (16) este o altă dovadă a ruperii unei singure legături benzilice. Diradicalul format în acest caz fiind mult mai stabil decît diradicalul **43**, izomerizarea are loc chiar la 100°C:



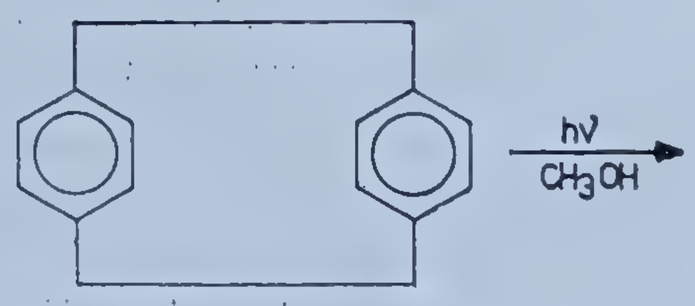
44

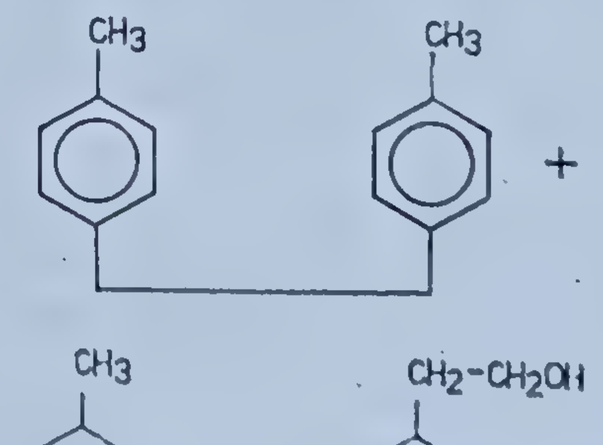


(16)

45

La temperaturi mai ridicate are loc ruperea şi celei de a doua legături benzilice, formîndu-se *p*-xililena **9**, care în contact cu o suprafaţă rece se polimerizează. Polimerul format este un „polimer viu", conţinînd cca 10^{-3}—10^{-4} mol radicali/mol tetracenă. Reacţiile menţionate mai sus reflectă tensiunea în sistemul **c.** Spre deosebire de $[2_2]$ paraciclofan, superfanul poate fi încălzit vreme îndelungată la 350°C, în prezenţă de agenţi de captare, fără a suferi o transformare (Boekel-i heide, 1981). Aceasta se datoreşte faptului că tensiunea mare a superfanului se repartizează pe şase punţi. Ruperea punţilor în **c.** se poate realiza şi fotochimic, de exemplu:



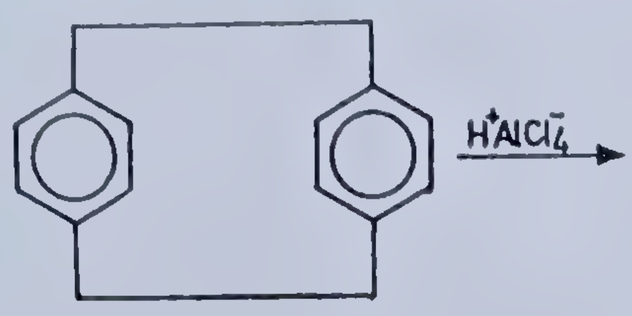


(17)

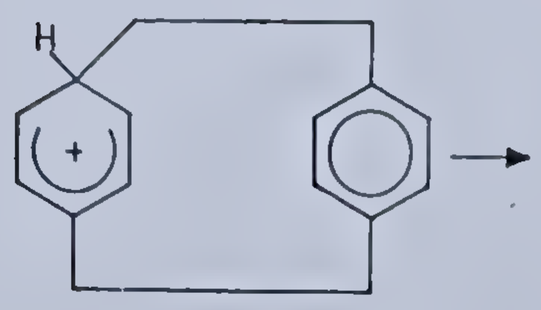
În exemplul reacţiei (17), diradicalul **43** (X = H) extrage un atom de hidrogen din metanol. Radicalul $\cdot CH_2OH$ se poate apoi recombina cu monoradicalul rezultat din **43**, sau poate să-i mai cedeze un atom de hidrogen. Reacţiile de rupere ale legăturilor carbon-carbon din punţi exemplifică reactivitatea **c.** datorată tensiunii existente în sistem.

Reacţii cu electrofilii. În prezenţă de electrofili, **c.** pot suferi reacţii de interconversie ale sistemelor **c.** şi substituţii electrofile. Astfel, $[2_2]$ paraciclofanul cu clorură de aluminiu se

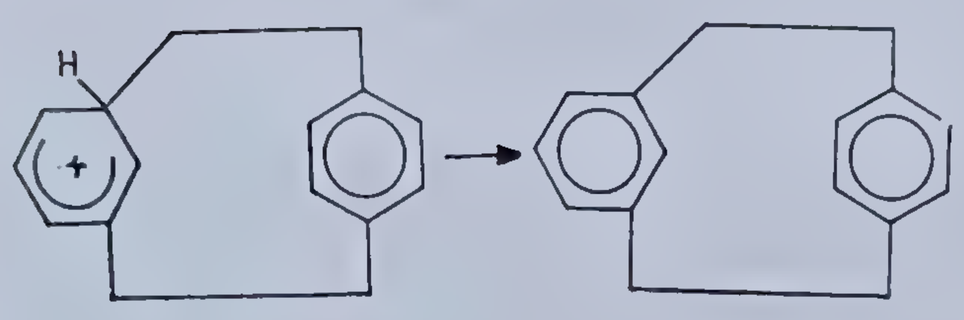
izomerizează la [2_3]metaparaciclofan (**48**) și la [2_3]metaciclofan (**12**), motorul acestei transformări fiind reducerea tensiunii sistemului inițial :



2a

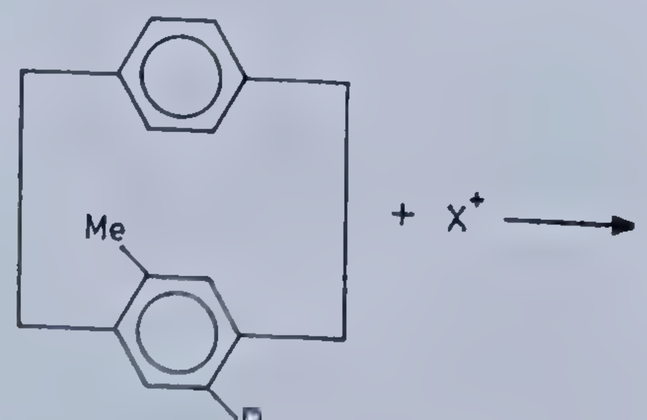


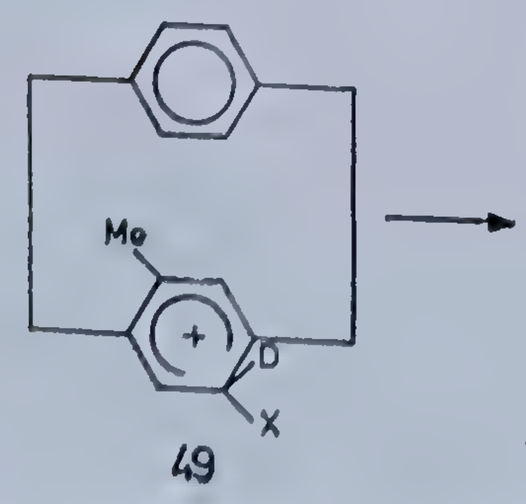
46



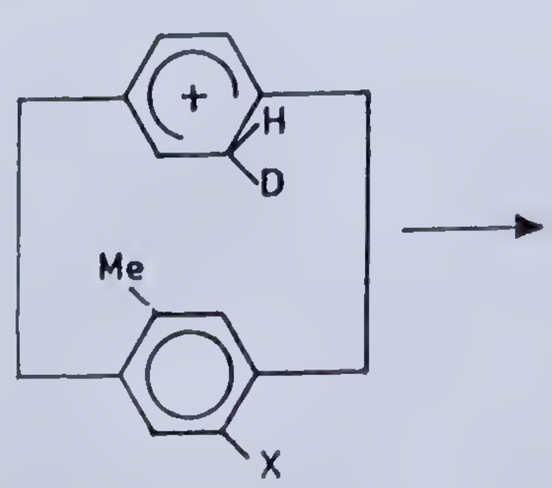
47 48

C.-protonat **46** (roșu aprins) a putut fi observat direct prin spectrul RMN, fiind stabil între —78°C și —10°C (în superacizi). Stabilitatea acestuia se datorește rehibridizării atomului de carbon protonat, care reduce tensiunea din ciclul c.. Substituția electrofilă în nucleele aromatice diferă în cazul c. prin aceea că etapa lentă este descompunerea complexului σ în produsul de substituție. Aceasta se datorește, pe de o parte, creșterii tensiunii sistemului prin rehibridizarea atomului sp^3 la un atom sp^2 și, pe de altă parte, datorită împiedicării sterice în accesul speciilor bazice la intermediarul format, pentru extragerea protonului. S-a putut stabili prin marcaj izotopic (H. J. Reich și D. J. Cram, 1969) că în astfel de reacții celălalt inel benzenic poate servi drept bază internă :



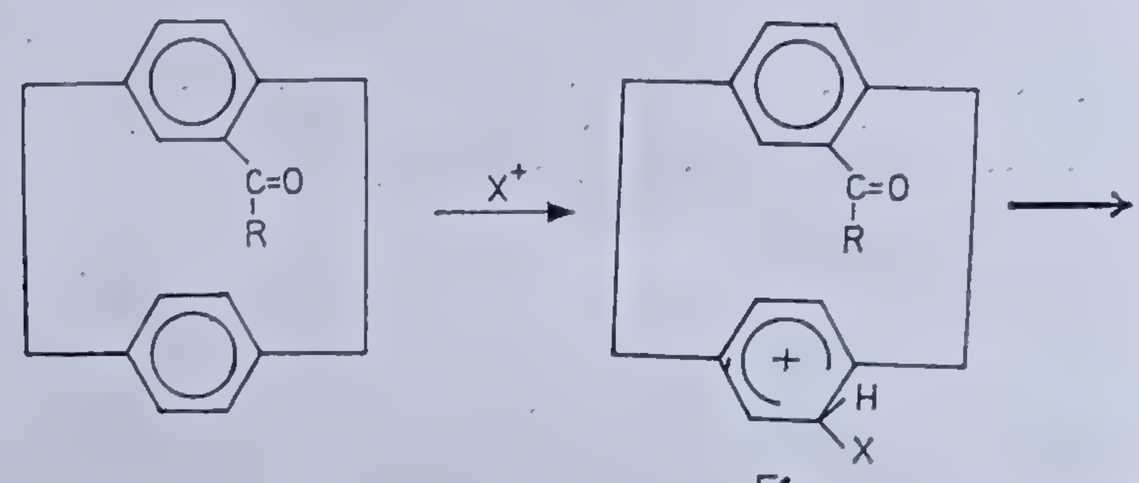


49

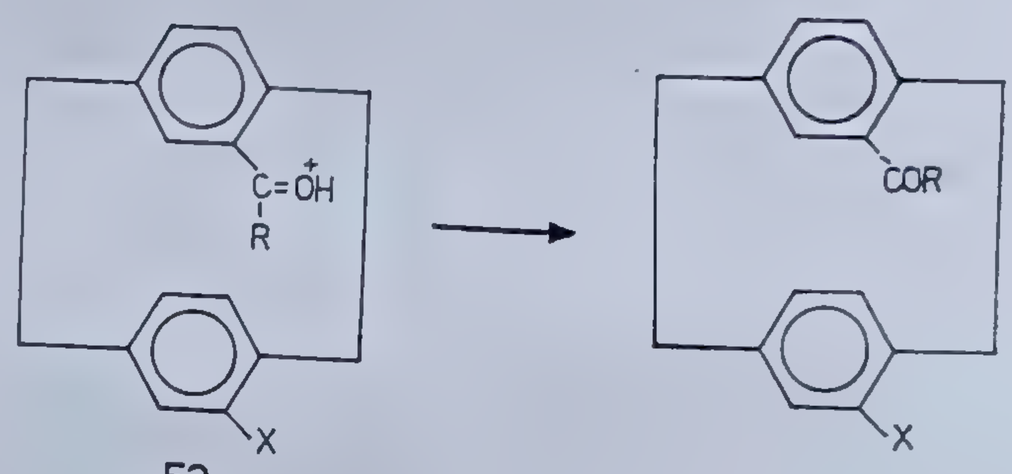


50

Complexul σ **49** transferă protonul celuilalt inel benzenic Dacă acesta conține o grupă mai bazică decît un inel aromatic, atacul electrofilului va fi orientat în poziția pseudo-vicinală ca în exemplu de mai jos :

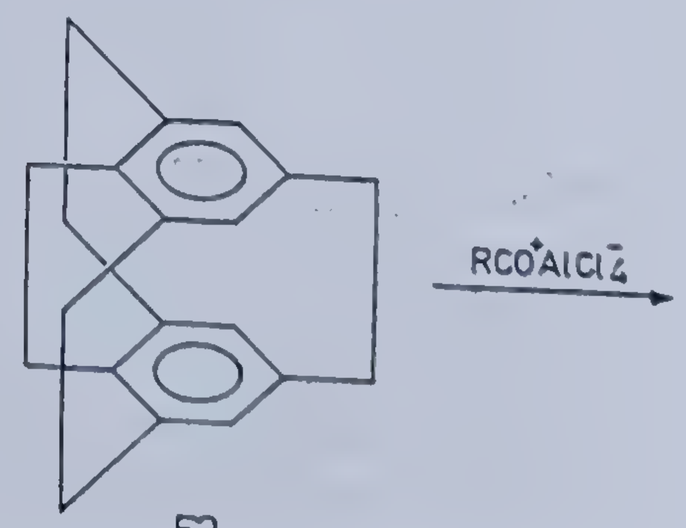


51

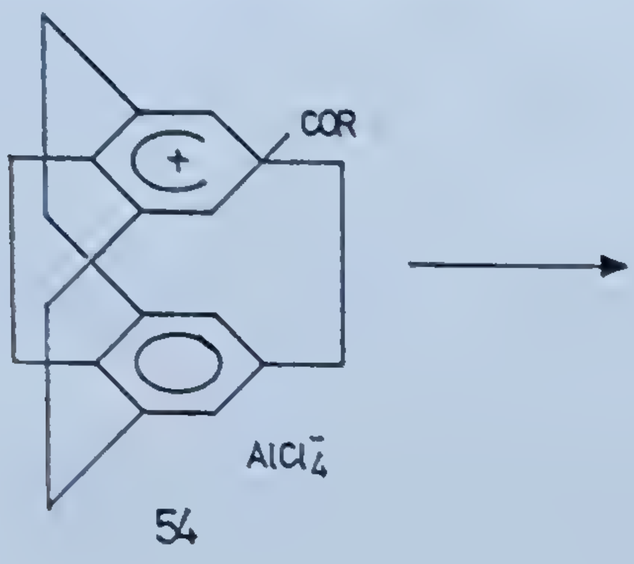


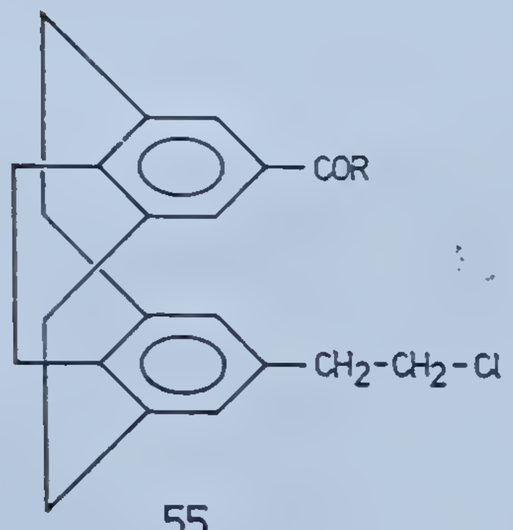
52

Substituțiile electrofile pot decurge și în poziția *ipso*. În acest caz, atacul reactantului electrofil poate fi urmat de prefaceri mai profunde ale sistemului c. (izomerizări, lărgiri de ciclu, transfer de ion hidrură etc.). Un exemplu simplu de astfel de reacție îl constituie acilarea Friedel-Crafts a [2_4](1, 2, 3, 5)ciclofanului, **53** :



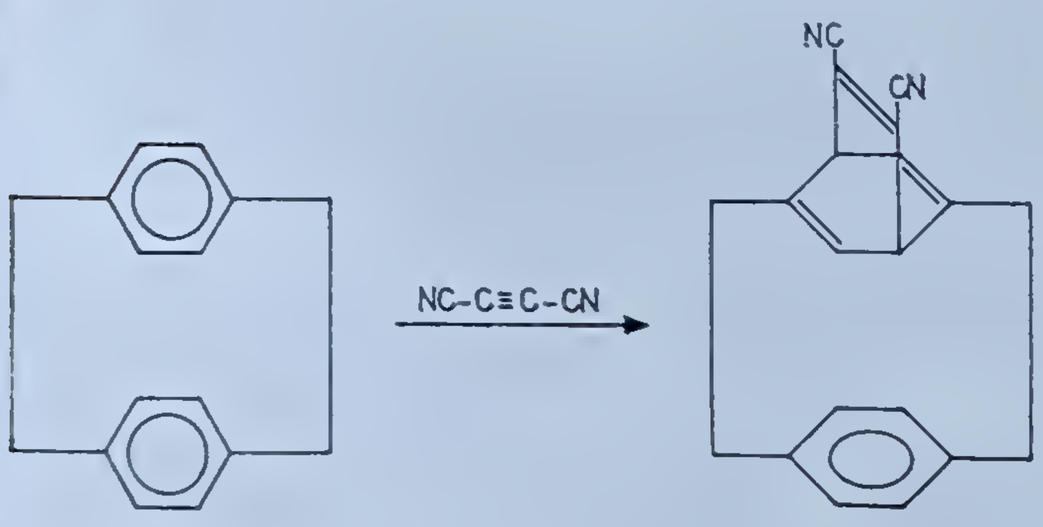
53



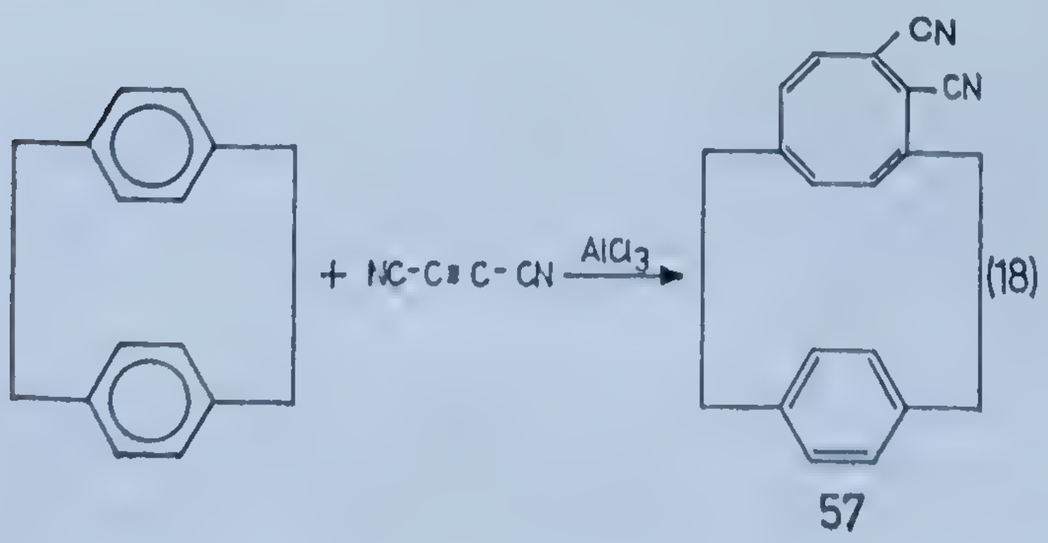


Substituția *ipso* în cazul c. **53** este astfel însoțită de deschiderea uneia din punțiile sistemului.

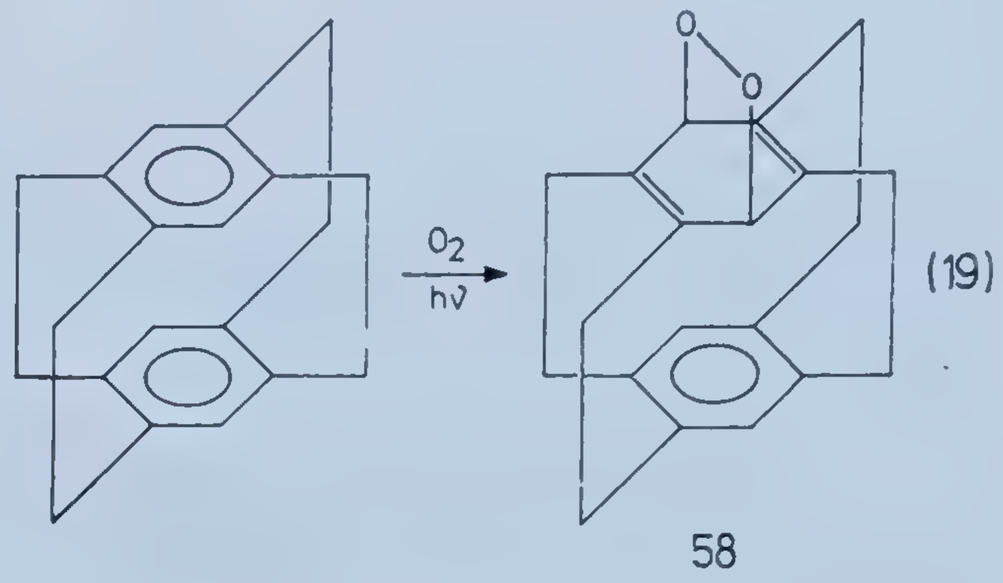
— *Cicloadiții*. Benzenul și derivații săi obișnuiți nu dau cu ușurință sinteză dien. Spre deosebire de aceștia c. tensionați formează monoaducți, derivați de barilenă :



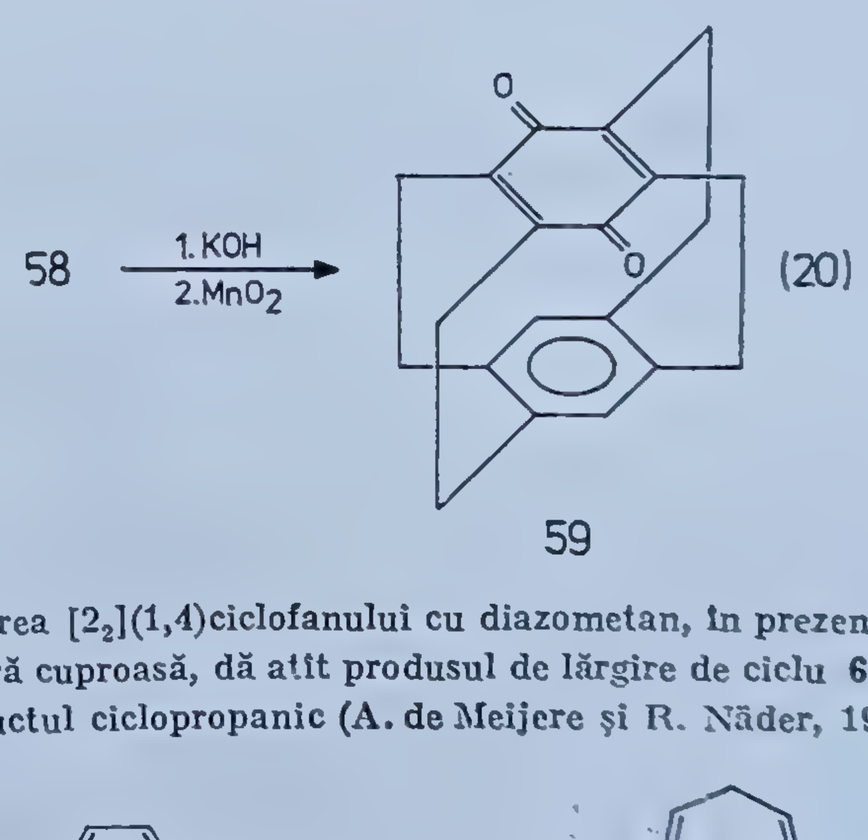
Tensiunea inițială în sistemul $[2_2](1,4)$ciclofanului este redusă simțitor în aductul **56**. Din această cauză, acesta reacționează în condiții mult mai grele cu excesul de filodienă pentru a forma aductul 2 :1. C. *2a* poate reacționa cu dicianoetilena și în sensul unei cicloadiții 2+2 :



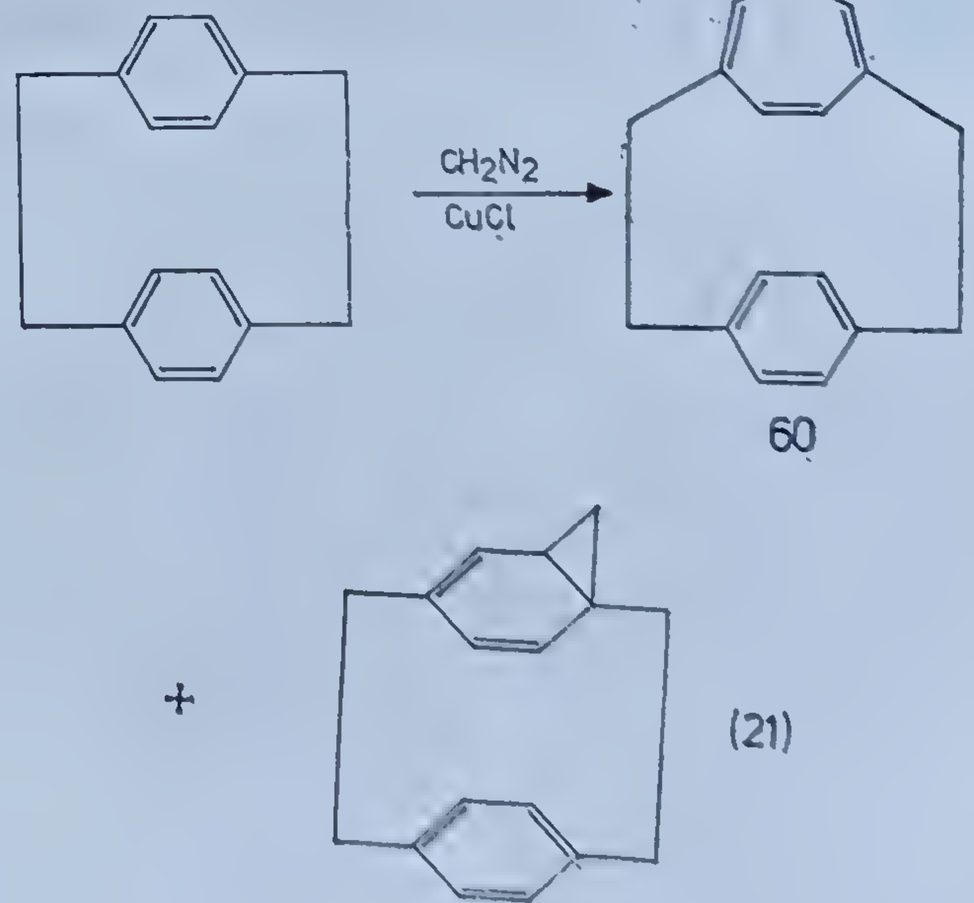
Produsul cicloadiției suferă lărgire de ciclu la derivatul ciclooctatetraenic **58**. Compuși similari se pot obține și din aducții Diels-Alder de tip barilenic, la iradiere. O reacție similară cu sinteza dien este reacția c. cu oxigenul singlet :

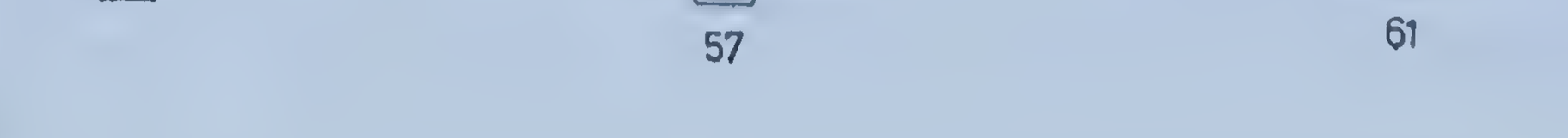


$[2_2](1, 2, 4, 5)$ciclofanul cu oxigen formează epidioxidul **58**, din care se pot obține o serie de compuși interesanți, de exemplu derivatul chinonic **59** (Boekelheide, 1979) :



Tratarea $[2_2](1,4)$ciclofanului cu diazometan, în prezență de clorură cuproasă, dă atît produsul de lărgire de ciclu **60**, cît și aductul ciclopropanic (A. de Meijere și R. Näder, 1976) :





Hopf și colab. (1982) au observat că derivații de [2$_3$]paraciclofan pot adiționa cîte două metilene pe fiecare inel benzenic. Adiția esterului diazoacetic la **c.** poate servi la obținerea de fani conținînd în sistemul policiclic inelul ionului de tropiliu (Boekelheide, 1981) :

— *Complecși de transfer de sarcină.* D. J. Cram și R. H. Bauer (1959) au observat că tetracianetilena (TCNE) formează cu **c.** complecși de transfer de sarcină intens colorați. Se pare că acești complecși sînt intermediari în formarea aducților Diels-Alder. Astfel, [2$_4$](1, 2, 4, 5)ciclofanul cu TCNE formează o soluție intens violetă, care depune rapid cristalele incolore ale aductului. Scheletul **c.** este potrivit pentru formarea de complecși de transfer de sarcină intramoleculari. Astfel H. A. Staab și W. Rebafka (1977) au preparat **c. 61** și **62** :

După cum rezultă din datele UV, acești compuși au proprietăți de chinhidronă, chinhidrona **61** prezentînd o complexare a celor două inele mult mai puternică decît chinhidrona **62**. Se cunosc și complecși cu metale, cum-ar fi complecșii **63** și **64**.

— *Hidrogenarea.* Hidrogenarea **c.** se face cu ușurință catalitic sau în condițiile reducerii Birch. Formarea produșilor de tip Birch este însoțită de o scădere a tensiunii din sistemul **c.**, în timp ce hidrogenarea totală duce la sisteme policiclice mai tensionate decît sistemele inițiale.

Utilizări. Studiul **c.** a fost inițiat din considerente teoretice, în căutarea unui răspuns la întrebarea : care sînt extremele de deformare care pot fi incluse într-o structură chimică, înainte ca aceasta să se autodistrugă prin colaps sau fragmentare? Domeniul s-a lărgit simțitor în ultimii ani, **c.** conținînd heteroatomi în punte, cum ar fi eterii coroană, au dobîndit o importanță deosebită în procese catalitice.

CICLOFOSFAȚI, clasă de fosfați condensați, avînd structură ciclică, bazată pe un schelet molecular format printr-o alternare fosfor-oxigen. **C.** sînt mai bine cunoscuți sub denumirea de metafosfați. Compoziția corespunde formulei generale $M^I_n[PO_3]_n$. Structura anionului este formată din tetraedre PO_4, unite prin atomi de oxigen puși în comun. **C.** formează o serie omoloagă de anioni, al cărei prim termen este anionul trimer, $P_3O_9^{3-}$, cunoscut sub numele de trimetafosfat sau ciclotrifosfat. Au fost preparate și săruri ale anionilor $P_4O_{12}^{4-}$ (tetrametafosfat, ciclotetrafosfat), $P_5O_{15}^{5-}$ (pentametafosfat, ciclopentafosfat), $P_6O_{18}^{6-}$ (hexametafosfat, ciclohexafosfat) $P_8O_{24}^{8-}$ (octametafosfat, ciclooctafosfat), $P_{10}O_{30}^{10-}$ (decametafosfat, ciclodecafosfat) (fig. 1).

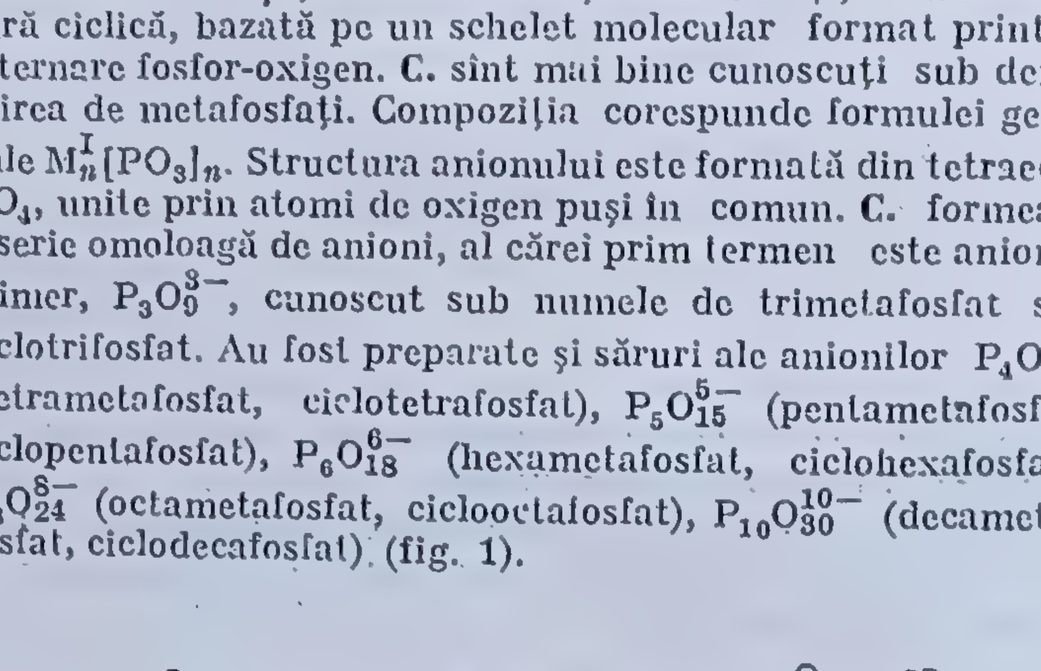


Fig. 1.

Anionul monometafosfat, PO_3^-, teoretic primul termen al seriei, nu există decît la temperatură înaltă, cu specie de viață scurtă. Dimerul, $P_2O_6^{2-}$,(dimetafosfat) nu a fost pus niciodată în evidență ; inexistența acestuia este probabil cauzată de tensiunea prea pronunțată ce s-ar manifesta într-un ciclu tetraatomic P_2O_2.

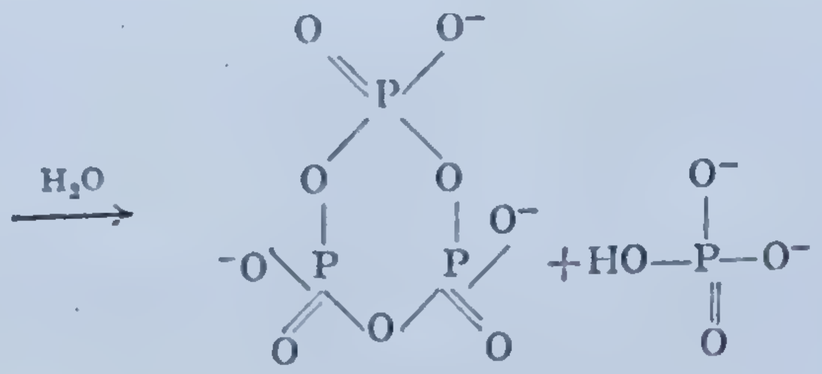
Ciclotrifosfații (trimetafosfații) se obțin prin reacții termice (policondensare) ale dihidrogenmonofosfaților. Sarea de sodiu se formează prin încălzirea NaH_2PO_4 la 500°C, urmată de răcirea lentă a topiturii (la răcirea bruscă se formează poli-

metafosfatul liniar macromolecular $(NaPO_3)_n$, cunoscut sub numele de sare Graham. Reacția decurge în trepte :

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{160^\circ C} Na_2H_2P_4O_7 \xrightarrow{240^\circ C}$$

$$\xrightarrow{240^\circ C} (NaPO_3)_n \xrightarrow{500^\circ C} Na_3P_3O_9$$

În realitate procesul este mai complicat și se pot obține trei forme polimorfe (fig. 2). Prin încălzirea $NaNH_4PO_4$ sau a



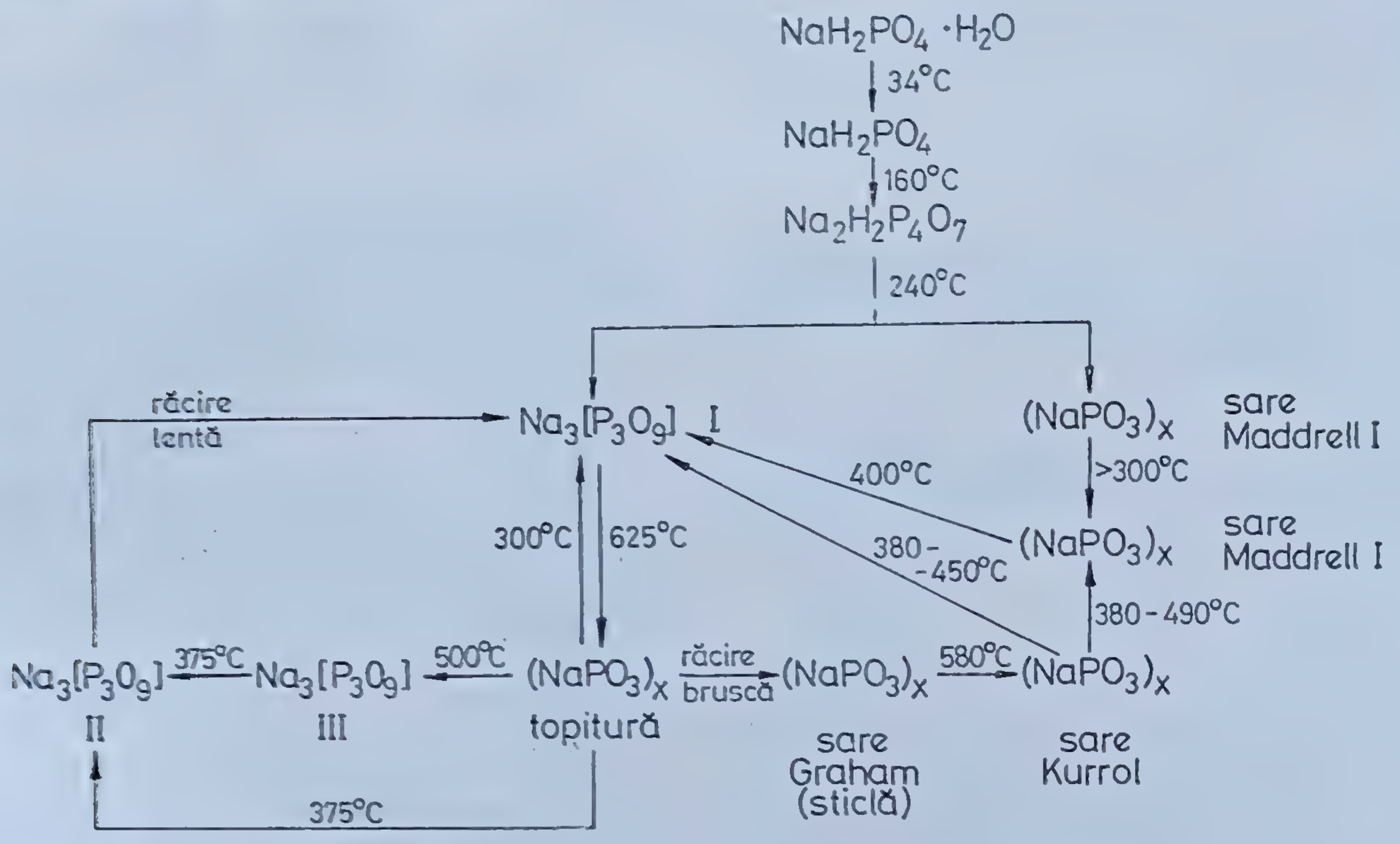


Fig. 2. Deshidratarea $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$

amestecurilor de fosfați de sodiu, Na_2HPO_4 sau $Na_4P_2O_7$, cu clorură sau nitrat de amoniu, se formează de asemenea ciclotrifosfat de sodiu :

$$3\,Na_4P_2O_7 + 6\,NH_4Cl \rightarrow 2\,Na_3[P_3O_9] + 6\,NH_3 +$$

$$+ 3\,H_2O + 6\,NaCl$$

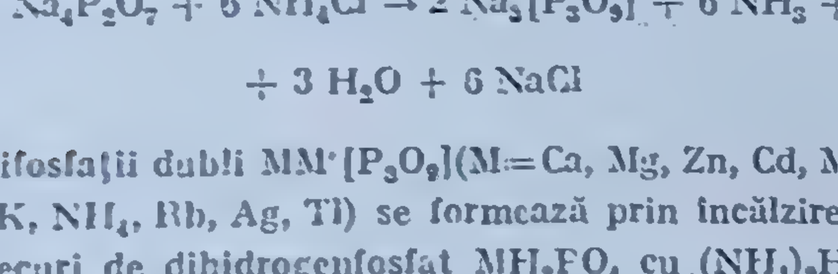
Ciclotrifosfații dubli $MM'[P_3O_9]$ (M = Ca, Mg, Zn, Cd, Mn, Co ; M' = K, NH_4, Rb, Ag, Tl) se formează prin încălzirea unor amestecuri de dihidrogenfosfat MH_2PO_4 cu $(NH_4)_2HPO_4$ și carbonat sau prin reacții de dublu schimb :

$$2\,(NH_4)_2HPO_4 + CdCO_3 + TlH_2PO_4 \rightarrow CdTl[P_3O_9] +$$

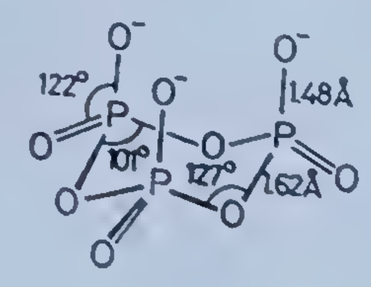
$$+ 4\,NH_3 + CO_2 + 3\,H_2O$$

$$Na_3[P_3O_9] + Ca(ClO_4)_2 \rightarrow NaCa[P_3O_9] + 2\,NaClO_4$$

Depolimerizarea hidrolitică a sării Graham în soluție apoasă conduce de asemenea la trimetafosfat, ca produs principal :



Acidul corespunzător $H_3[P_3O_9]$ se poate obține prin trecerea sării de sodiu peste o rășină schimbătoare de ioni. S-a studiat prin difracția radiațiilor X structura mai multor ciclotrifosfați, stabilindu-se că ciclul P_3O_3 are conformația scaun



distanțele interatomice P—O în ciclu (1,62 Å) fiind mai lungi decît legăturile P—O exocielice (1,48 Å) datorită caracterului parțial de dublă legătură al acestora din urmă.

— *Ciclotetrafosfații* se formează prin deshidratarea dihidrogenmonofosfaților unor metale divalente și trivalente, cu condiția ca raza cationului să fie cuprinsă între 0,57—1,63 Å (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}). Temperatura trebuie să fie cuprinsă între 400...500°C :

$$2\,M^{II}(H_2PO_4)_2 \xrightarrow{400...500^\circ C} M^{II}_2[P_4O_{12}] + 4H_2O$$

$$4\,Al(H_2PO_4)_3 \rightarrow Al_4[P_4O_{12}]_3 + 12\,H_2O$$

Cationii cu raza ionică mai mică sau mai mare decît valorile indicate (K^+, Cs^+, Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}) favorizează for-

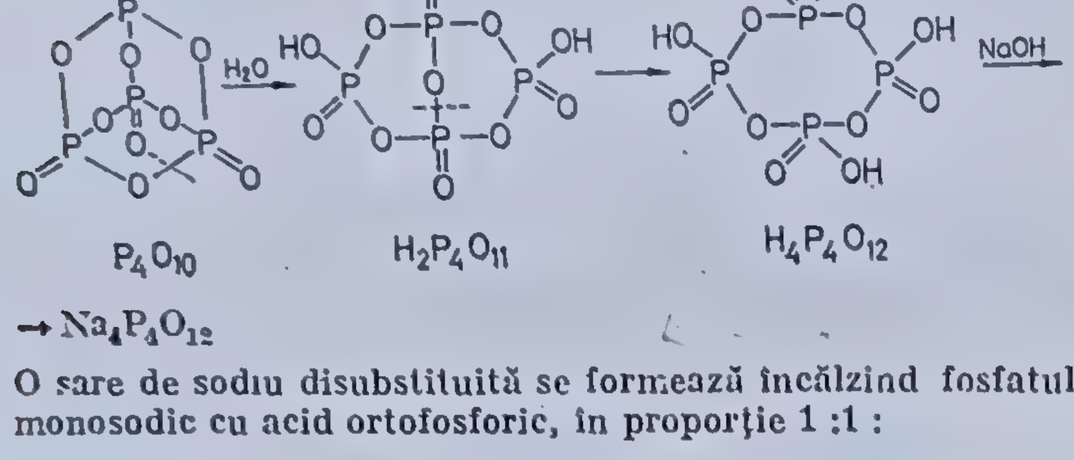
marea unor polifosfați liniari macromoleculari. Prin depolimerizarea termică a unor polifosfați liniari cu cation complex, de exemplu $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ sau $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ se formează de asemenea ciclotetrafosfați, cu eliminare de amoniac:

$$2\,\{[M(NH_3)_6](PO_3)_2\}_x \xrightarrow{400\ldots540^\circ C} M_2^{II}[P_4O_{12}] + 12\,NH_3$$

Ciclotetrafosfații de sodiu și potasiu se pot obține prin reacția dintre ciclotetrafosfatul de cupru, $Cu_2[P_4O_{12}]$, cu sulfură de sodiu sau potasiu. Ciclotetrafosfații dubli se formează prin încălzirea unor carbonați cu monohidrogenfosfat de amoniu:

$$M_2CO_3 + SrCO_3 + 4\,(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{450^\circ C} SrM_2^I[P_4O_{12}] + 6\,H_2O + 2\,CO_2 + 8\,NH_3$$

Acidul corespunzător ciclotetrafosfaților, $H_4[P_4O_{12}]$, se formează la hidroliza controlată a pentoxidului de fosfor, P_4O_{10}; în soluție apoasă este relativ nestabil și se poate transforma în sare de sodiu prin neutralizarea soluției de hidroxid de sodiu diluat, la rece:



$\rightarrow Na_4P_4O_{12}$

O sare de sodiu disubstituită se formează încălzind fosfatul monosodic cu acid ortofosforic, în proporție 1:1:

$$2\,NaH_2PO_4 + 2\,H_3PO_4 \xrightarrow{400^\circ C} Na_2H_2[P_4O_{12}] + 4\,H_2O$$

Studiul structurii ciclotetrafosfaților prin difracția radiațiilor X și spectroscopie de absorbție în infraroșu a demonstrat că ciclul P_4O_{12} este neplan și poate adopta conformații diferite în funcție de orientarea reciprocă a celor 4 tetraedre PO_4 și diferă în funcție de cationul asociat (fig. 3):

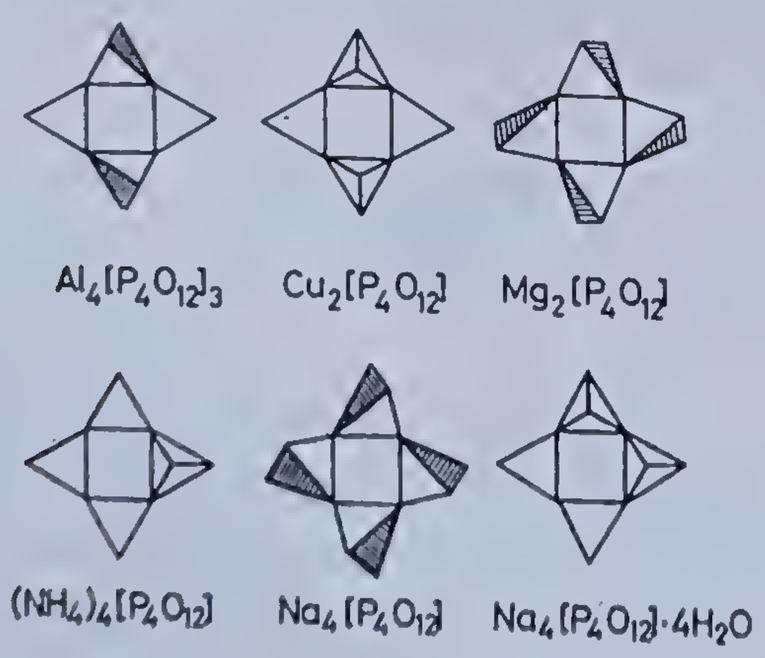


Fig. 3

Ciclopentafosfații, $M_5[P_5O_{15}]$, (pentametafosfații) și *ciclohexafosfații*, $M_6[P_6O_{18}]$, (hexametafosfații) de sodiu au fost obținuți, cu randament mic, din produșii de hidroliză ai sării Graham. Produsul comercial, utilizat în industrie sub denumirea de „hexametafosfat de sodiu", este în realitate un polimer liniar (sare Graham) și nu un ciclohexafosfat veritabil; denumirea este deci eronată! Ciclohexafosfatul de litiu $Li_6[P_6O_{18}]$ se obține cu randament bun prin încălzirea unui amestec de oxizi $Li_2O:P_2O_5$ în proporție de 7:3 și răcind produsul de reacție în condiții controlate. Acesta se poate transforma în sare de sodiu, $Na_6[P_6O_{18}] \cdot 6H_2O$, prin trecere peste o rășină schimbătoare de ioni în formă acidă și neutralizarea soluției rezultate. Prin difracția radiațiilor X s-a stabilit că în anionul ciclohexafosfat din $Na_6[P_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ tetraedrele PO_4 se orientează ca în fig. 4.

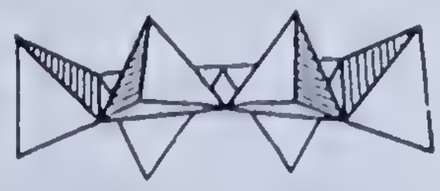


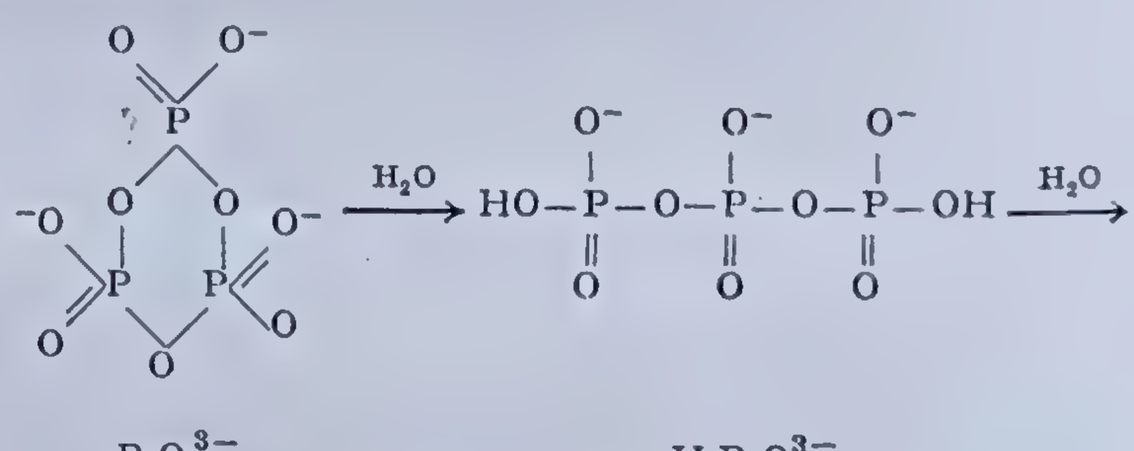
Fig. 4.

Ciclooctafosfatul de plumb, $Pb_4[P_8O_{24}]$, se formează prin dimerizarea ciclotetrafosfatului, la încălzire. Prin dublu schimb cu carbonat de sodiu se obține ciclooctafosfat (octametafosfat) de sodiu:

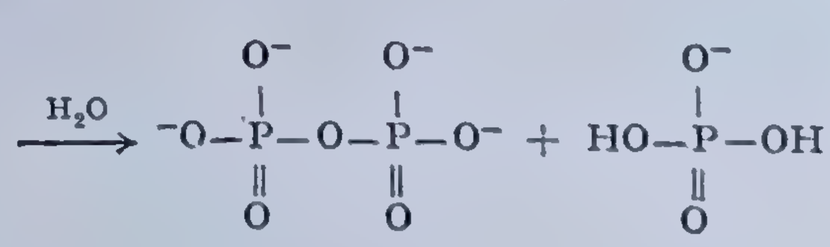
$$2\,Pb_2[P_4O_{12}] \cdot 4H_2O \xrightarrow{t} Pb_4[P_8O_{24}] + 4\,H_2O$$

$$Pb_4[P_8O_{24}] + 4\,Na_2CO_3 \rightarrow Na_8[P_8O_{24}] + 4\,PbCO_3$$

Proprietăți. C. sînt anioni relativ stabili în soluții apoase neutre, ceea ce permite prepararea diferitelor săruri prin reacții de dublu schimb. Totuși, în mediu acid și alcalin hidrolizează, cu deschiderea ciclului și formarea intermediară a unor polifosfați liniari, produsul final de hidroliză fiind ionul monofosfat:



$P_3O_9^{3-}$ $\qquad$ $H_2P_3O_{10}^{3-}$



$H_2P_2O_7^{2-}$ $\qquad$ $H_2PO_4^-$

$$P_4O_{12}^{4-} \xrightarrow{H_2O} H_2P_4O_{12}^{4-} \xrightarrow{H_2O} H_2P_3O_{10}^{3-} +$$

$$+\ H_2PO_4^- \xrightarrow{H_2O} 4\,H_2PO_4^-$$

Ciclotetrafosfații sînt mai stabili hidrolitic decît ciclotrifosfații, ordinea de stabilitate crescînd cu mărimea ciclului, după cum arată timpul de înjumătățire a concentrației în soluție apoasă:

	$P_3O_9^{3-}$	$P_4O_{12}^{4-}$	$P_5O_{15}^{5-}$	$P_6O_{18}^{6-}$
$t_{1/2}$	4,5	150	235	1000 h

Cationii metalelor catalizează reacția de hidroliză, probabil prin complexarea polifosfaților liniari formați. Ciclurile fosfor-oxigen din e. mai sînt scindate de amoniac, amine, fluo-

ruri. La încălzire e. suferă rearanjări moleculare, de exemplu contracții de ciclu :

$$3\ Na_4[P_4O_{12}] \xrightarrow{375°C} 4\ Na_3[P_3O_9]$$

$$3\ K_4[P_4O_{12}] \xrightarrow{200°C} 4\ K_3[P_3O_9]$$

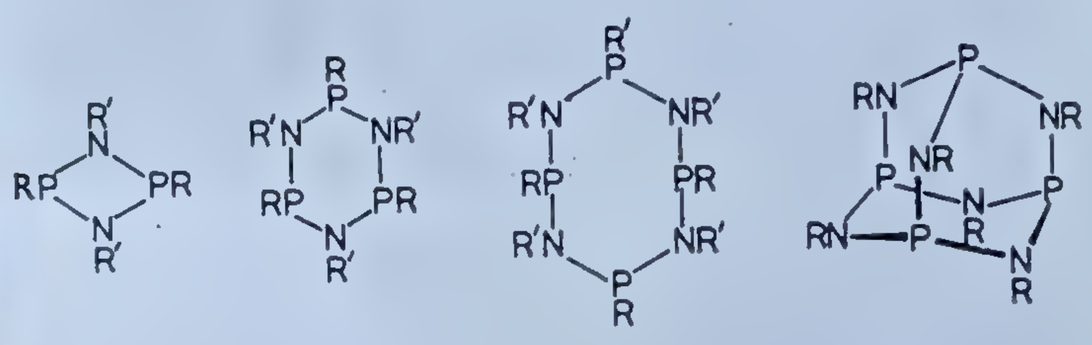
și polimerizări :

$$x\ Na_3[P_3O_9] \xrightarrow{600°C} 3\ (NaPO_3)_x$$

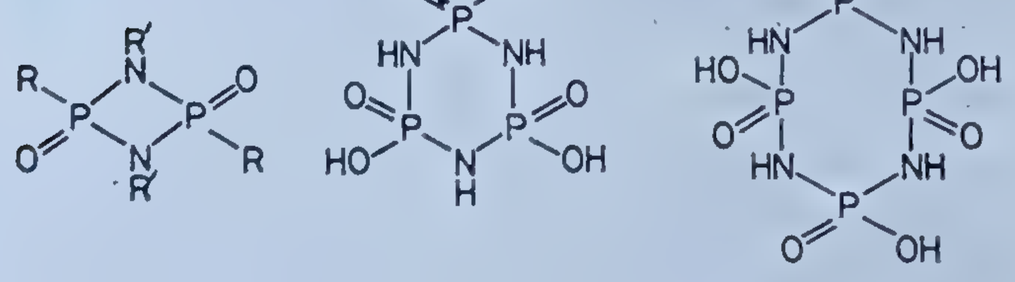
C. formează combinații complexe cu metalele, dar acestea au constante de stabilitate mici.

Bibl.: Van Wazer, J. R., *Phosphorus and its Compounds*, vol. I, Interscience, New York, 1958; Thilo, E., în *Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 4*, 1 (1962); Thilo, E., în *Angew. Chem. 77*, 1056 (1965); Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. II, London, 1970; Carbridge, D.E.C., *Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1980.

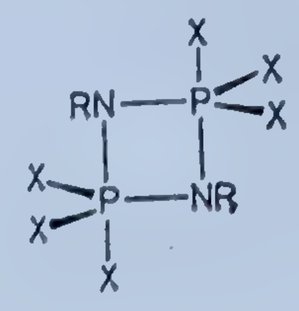
CICLOFOSFAZANI, heterocicluri anorganice ce conțin fosfor și azot, formal saturate (fără legături duble P=N în ciclu). Se disting mai multe tipuri :
— compuși ai fosforului trivalent tricoordinat :



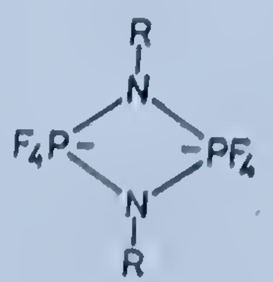
— compuși ai fosforului pentavalent tetracoordinat :



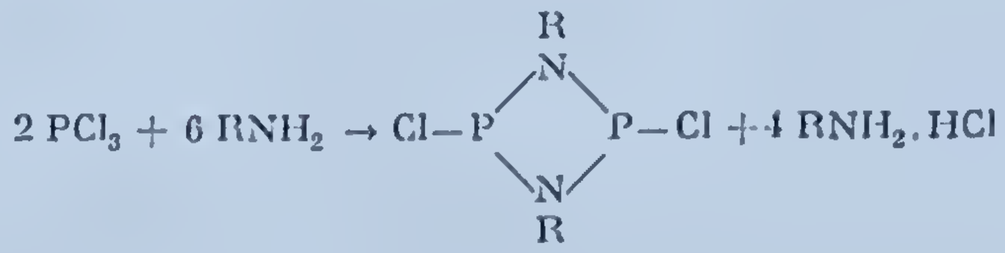
— compuși ai fosforului pentavalent pentacoordinat :



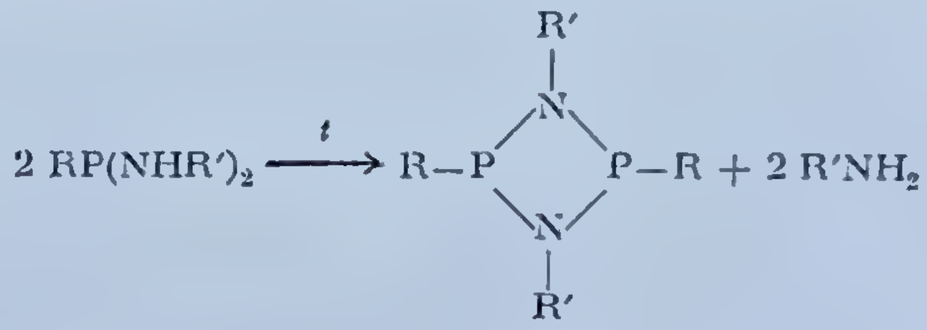
— compuși cu fosfor hexacoordinat :



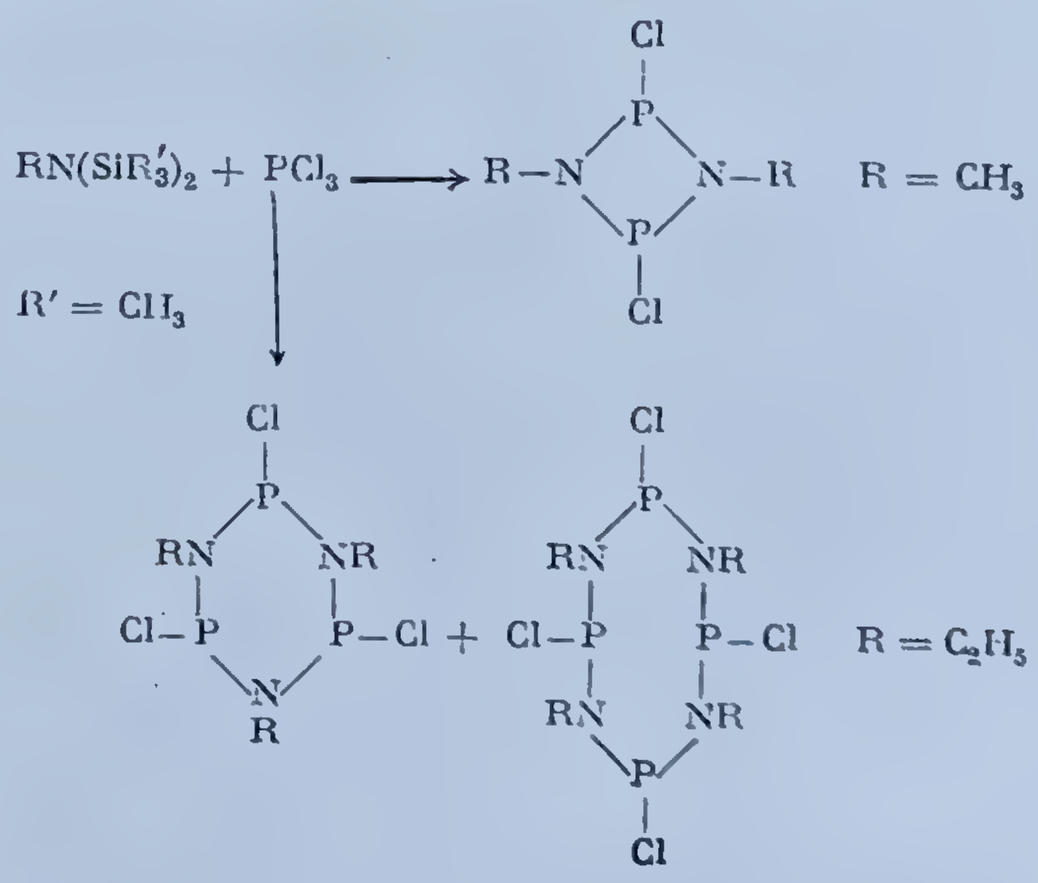
Compușii fosforului tricoordinat se obțin prin reacțiile halogenurilor fosforului trivalent cu amine :



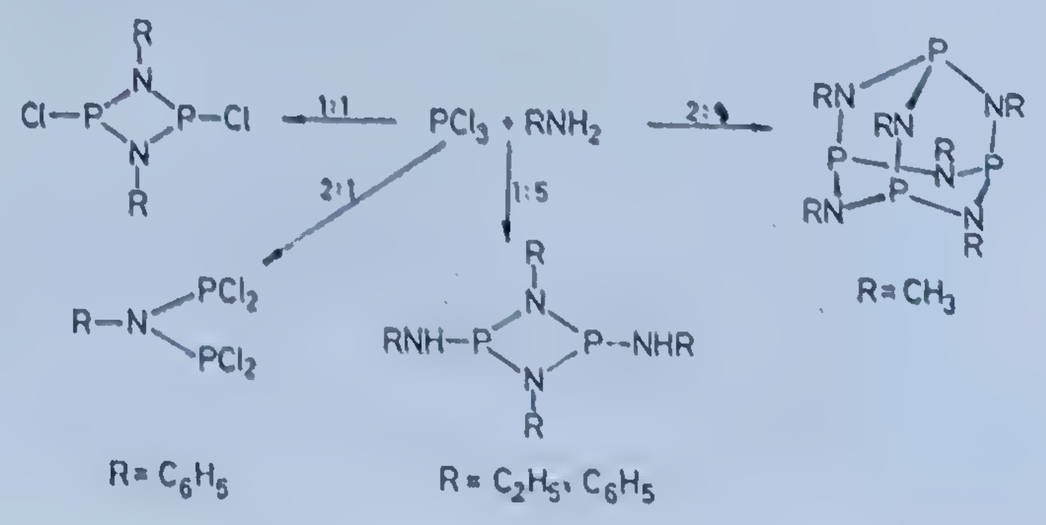
sau prin condensări termice ale diaminofosfinelor :



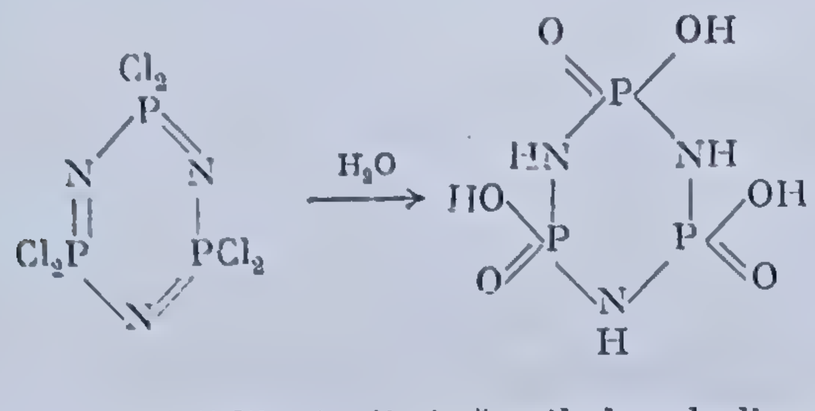
Reacția sililaminelor cu trihalogenuri de fosfor poate conduce la cicluri de mărime diferită, în funcție de natura grupării organice de la azot :



Condițiile de reacție și natura grupării organice influențează mult tipul de compus format în reacțiile aminelor primare cu triclorura de fosfor :

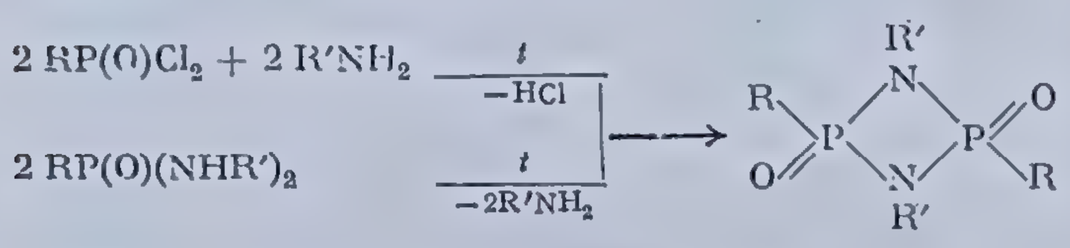


Compușii fosforului pentavalent tetracoordinat sînt reprezentați prin acizii metafosfinici (ciclofosfazanici), care se formează prin hidroliza ciclofosfazenelor (v. *Ciclofosfazene*) :

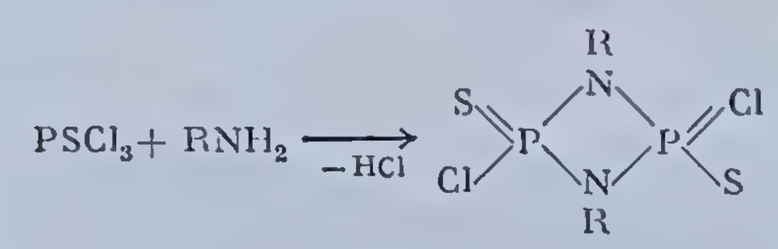


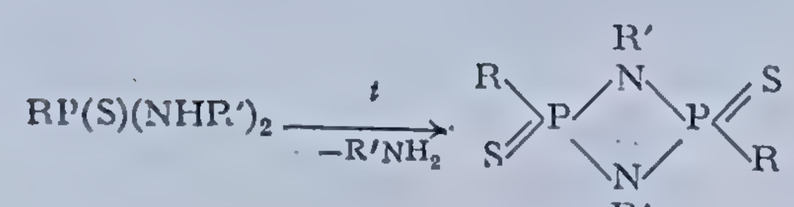
Se cunosc atît acizii liberi, cît și sărurile lor alcaline sau cu alte metale, formate prin înlocuirea protonului din gruparea acidă P(O)OH. Sărurile se pot izola mai ușor decît acizii liberi, fiind mai rezistente la hidroliză. Au fost izolați cristalohidrați ai acestora, ca $Na_3(O_2PNH)_3 \cdot 4H_2O$ și $Na_4(O_2PNH)_4 \cdot 2H_2O$. Argintul Ag^+ poate înlocui și hidrogenul de la azot, formînd compuși ca $Ag_8(O_2PN)_4$.

Dioxociclodifosfazanii se formează în reacția dintre clorurile acizilor fosfonici și amine, sau prin reacții de condensare termică a amidelor acizilor fosfonici :

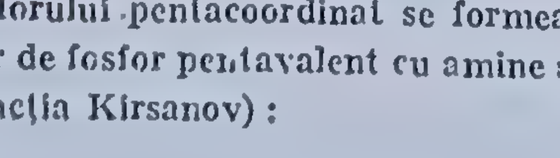


iar tioanalogii se formează în reacții similare :





Derivații fosforului pentacoordinat se formează în reacțiile halogenurilor de fosfor pentavalent cu amine sau clorhidrații aminelor (reacția Kirsanov) :



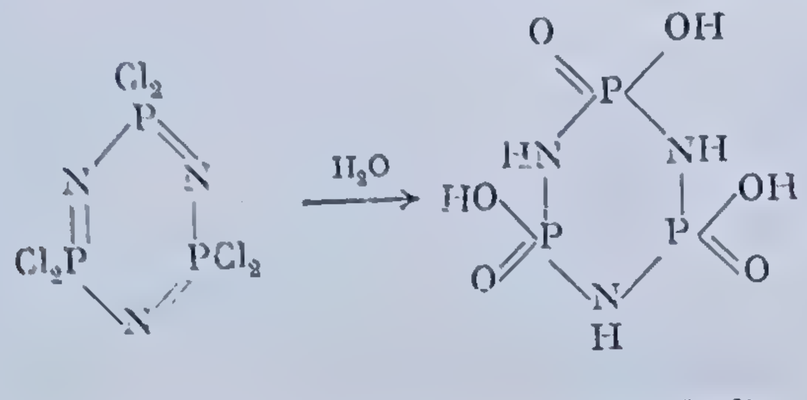
C. sînt combinații stabile în absența umidității (v. și tabelul 1). Derivații fosforului trivalent sînt sensibili și față de oxigen. Compușii fosforului pentavalent sînt mai stabili și pot fi minuții în condiții obișnuite. Chimia c., mai ales a derivaților funcționali, s-a dezvoltat intens. Reacțiile de substituție a legăturilor P—Cl permit obținerea unui număr mare de derivați.

Tabelul 1

Proprietăți fizice ale ciclofosfazanilor

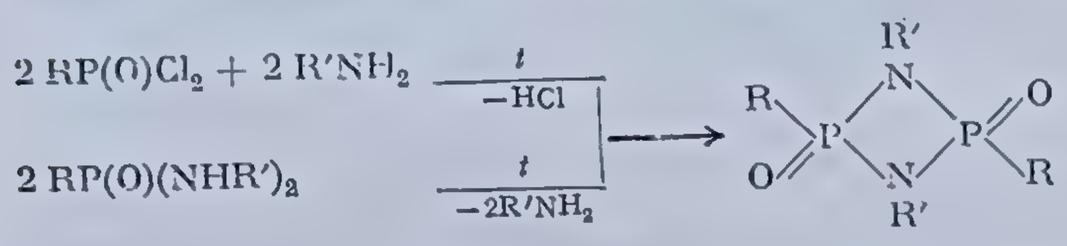
Compus	p.t. °C	p.f. °C/mm Hg
Ciclofosf(III)azani $(RPNR')_n$		
$(ClPNCH_3)_2$		34/0,5
$(ClPNC_6H_5)_2$	136...137	
$(C_2H_5OPNC_6H_5)_2$	ulei	
$(C_6H_5OPNC_6H_5)_2$	189...190	
$(terț\text{-}C_4H_9PNC_4H_9\text{-}terț)_2$	138...142	
$(C_6H_5NH—PN—C_6H_5)_2$	251...253	
$(ClPNC_2H_5)_3$		110/0,001
$(HCF_2CF_2PNCH_3)_3$	170	
$(C_6H_5—PN—C_6H_5)_3$	265	
$(ClPNC_2H_5)_4$		142/0,001
$(NCH_2)_6P_4$	122...123	303/739
Ciclodifosf(V)azani $[R(O)PNR']_2$		
$[Cl(O)PNCH_3]_2$	100...103	
$[Cl(O)PNC_2H_5]_2$	65...68	
$[Cl(O)PNC_6H_5]_2$	228	
$[C_6H_5O(O)PNCH_3]_2$	136	
$[C_6H_5O(O)PNC_6H_5]_2$	185	
$[(C_6H_5NH)(O)PNC_6H_5]_2$	359	
$[C_6H_5(O)PNC_6H_5]_2$	290	
$[C_6H_5(O)PNC_6H_4CH_3\text{-}o]_2$	291	
$[C_6H_5(O)PNC_6H_4CH_3\text{-}p]_2$	380	
Tiociclodifosf(V)azani $[R(S)PNR']_2$		
$[Cl(S)PNCH_3]_2$	120...22	
$[Cl(S)PNC_6H_5]_2$	149	280/80
$[Cl(S)PNC_6H_4CH_3\text{-}o]_2$	260	
$[Cl(S)PNC_6H_4CH_3\text{-}p]_2$	170	
$[(C_2H_5O)(S)PNC_6H_5]_2$	206	
$[(CH_3NH)(S)PNCH_3]_2$	221	160/vid (subl.)
$[(C_2H_5NH)(S)PNC_2H_5]_2$	169	
$[(C_6H_5NH)(S)PNCH_3]_2$	147	
$[(C_6H_5NH)(S)PNC_6H_5]_2$	235	
$[C_6H_5(S)PNCH_3]_2$	216...217	
$[C_6H_5(S)PNC_2H_5]_2$	187	
Ciclotrifosf(V)azani $[R(O)PNR']_3$		
$[(CH_3O)(O)PNCH_3]_3$	127...128	120/0,1 (subl.)
$[(C_2H_5O)(O)PNC_2H_5]_3$	74...75	
$[(C_2H_5O)(O)PNC_3H_7\text{-}iso]_3$	150...152	
$[(iso\text{-}C_3H_7O)(O)PNC_3H_7\text{-}iso]_3$	179...180	
Ciclotetrafosfazani $[R(O)PNR']_4$		
$[(CH_3O)(O)PNCH_3]_4$	235	
$[(C_2H_5O)(O)PNC_2H_5]_4$	208...210	
$[(iso\text{-}C_3H_7)(O)PNCH_3]_4$		150/0,1
Ciclodifosfazani (fosfor pentacoordinat)		
$(X_3PNR)_2$		
$(F_3PNCH_3)_2$	—8	89...90
$(F_3PNC_2H_5)_2$		123...124
$(Cl_3PNCH_3)_2$	174...179	150/0,5 (subl.)
$(Cl_3PNC_2H_5)_2$	119...122	
$(Cl_3PNC_3H_7\text{-}n)_2$	112...115	
$(Cl_3PNC_4H_9\text{-}n)_2$	75...78	
$(Cl_3PNC_4H_9\text{-}iso)_2$	101...104	
$(Cl_3PNC_6H_5)_2$	180...182	
$(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}2)_2$	127...128	

Compușii fosforului pentavalent tetracoordinat sînt reprezentați prin acizii metafosfinici (ciclofosfazanici), care se formează prin hidroliza ciclofosfazenelor (v. *Ciclofosfazene*) :

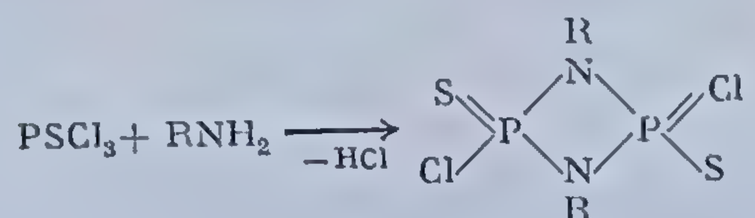


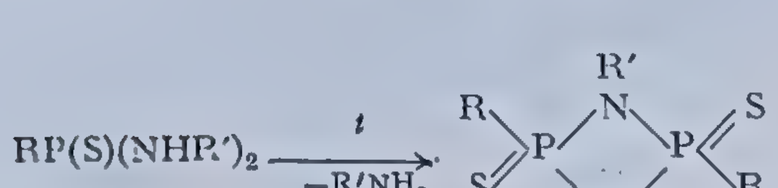
Se cunosc atît acizii liberi, cît și sărurile lor alcaline sau cu alte metale, formate prin înlocuirea protonului din gruparea acidă P(O)OH. Sărurile se pot izola mai ușor decît acizii liberi, fiind mai rezistente la hidroliză. Au fost izolați cristalohidrați ai acestora, ca $Na_3(O_2PNH)_3 \cdot 4H_2O$ și $Na_4(O_2PNH)_4 \cdot 2H_2O$. Argintul Ag^+ poate înlocui și hidrogenul de la azot, formînd compuși ca $Ag_8(O_2PN)_4$.

Dioxociclodifosfazanii se formează în reacția dintre clorurile acizilor fosfonici și amine, sau prin reacții de condensare termică a amidelor acizilor fosfonici :

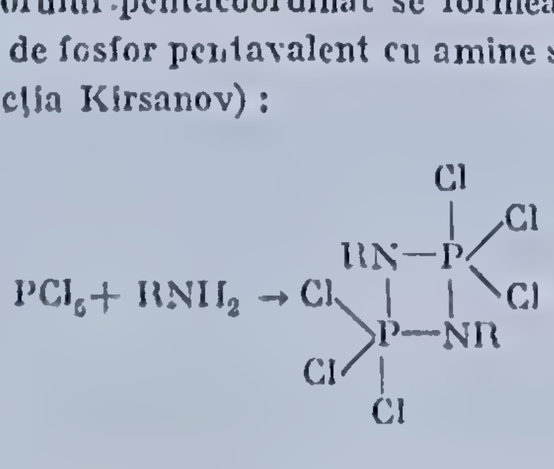


iar tioanalogii se formează în reacții similare :





Derivații fosforului pentacoordinat se formează în reacțiile halogenurilor de fosfor pentavalent cu amine sau clorhidrații aminelor (reacția Kirsanov) :



C. sînt combinații stabile în absența umidității (v. și tabelul 1). Derivații fosforului trivalent sînt sensibili și față de oxigen. Compușii fosforului pentavalent sînt mai stabili și pot fi manuiți în condiții obișnuite. Chimia c., mai ales a derivaților funcționali, s-a dezvoltat intens. Reacțiile de substituție a legăturilor P—Cl permit obținerea unui număr mare de derivați.

Tabelul 1

Proprietățile fizice ale ciclofosfazanilor

Compus	p.t. °C	p.f. °C/mm Hg
Ciclofosf(III)azani $(RPNR')_n$		
$(ClPNCH_3)_2$	136...137	34/0,5
$(ClPNC_6H_5)_2$	ulei	
$(C_2H_5OPNC_6H_5)_2$	189...190	
$(C_6H_5OPNC_6H_5)_2$	138...142	
$(terț\text{-}C_4H_9PNC_4H_9\text{-}terț)_2$	251...253	
$(C_6H_5NH-PN-C_6H_5)_2$		110/0,001
$(ClPNC_2H_5)_3$	170	
$(HCF_2CF_2PNCH_3)_3$	265	
$(C_6H_5-PN-C_6H_5)_3$		142/0 ,001
$(ClPNC_2H_5)_4$	122...123	303/739
$(NCH_3)_6P_4$		
Ciclodifosf(V)azani $[R(O)PNR']_2$		
$[Cl(O)PNCH_3]_2$	100...103	
$[Cl(O)PNC_2H_5]_2$	65...68	
$[Cl(O)PNC_6H_5]_2$	228	
$[C_6H_5O(O)PNCH_3]_2$	136	
$[C_6H_5O(O)PNC_6H_5]_2$	185	
$[(C_6H_5NH)(O)PNC_6H_5]_2$	359	
$[C_6H_5(O)PNC_6H_5]_2$	290	
$[C_6H_5(O)PNC_6H_4CH_3\text{-}o]_2$	291	
$[C_6H_5(O)PNC_6H_4CH_3\text{-}p]_2$	380	
Tiociclodifosf(V)azani $[R(S)PNR']_2$		
$[Cl(S)PNCH_3]_2$	120...22	
$[Cl(S)PNC_6H_5]_2$	149	280/80
$[Cl(S)PNC_6H_4CH_3\text{-}o]_2$	260	
$[Cl(S)PNC_6H_4CH_3\text{-}p]_2$	170	
$[(C_2H_5O)(S)PNC_6H_5]_2$	206	
$[(CH_3NH)(S)PNCH_3]_2$	221	160/vid (subl.)
$[(C_2H_5NH)(S)PNC_2H_5]_2$	169	
$[(C_6H_5NH)(S)PNCH_3]_2$	147	
$[(C_6H_5NH)(S)PNC_6H_5]_2$	235	
$[C_6H_5(S)PNCH_3]_2$	216...217	
$[C_6H_5(S)PNC_2H_5]_2$	187	
Ciclotrifosf(V)azani $[R(O)PNR']_3$		
$[(CH_3O)(O)PNCH_3]_3$	127...128	120/0,1 (subl.)
$[(C_2H_5O)(O)PNC_2H_5]_3$	74...75	
$[(C_2H_5O)(O)PNC_3H_7\text{-}iso]_3$	150...152	
$[(iso\text{-}C_3H_7O)(O)PNC_3H_7\text{-}iso]_3$	179...180	
Ciclotetrafosfazani $[R(O)PNR']_4$		
$[(CH_3O)(O)PNCH_3]_4$	235	
$[(C_2H_5O)(O)PNC_2H_5]_4$	208...210	
$[(iso\text{-}C_3H_7)(O)PNCH_3]_4$		150/0,1
Ciclodifosfazani (fosfor pentacoordinat) $(X_3PNR)_2$		
$(F_3PNCH_3)_2$	—S	89...90
$(F_3PNC_2H_5)_2$		123...124
$(Cl_3PNCH_3)_2$	174...179	150/0 ,5 (subl.)
$(Cl_3PNC_2H_5)_2$	119...122	
$(Cl_3PNC_3H_7\text{-}n)_2$	112...115	
$(Cl_3PNC_4H_9\text{-}n)_2$	75...78	
$(Cl_3PNC_4H_9\text{-}iso)_2$	101...104	
$(Cl_3PNC_6H_5)_2$	180...182	
$(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}2)_2$	127...128	

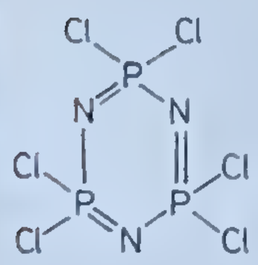
Tabelul 1 (continuare)

Compus	p.t. °C	p.f. °C/mm Hg
$(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}3)_2$	129...131	
$(Cl_3PNC_6H_4Cl\text{-}4)_3$	181...183	
$(Cl_3PNC_6H_4CH_3\text{-}2)_2$	124...126	
$(Cl_3PNC_6H_4CH_3\text{-}3)_2$	154...155	
$(Cl_3PNC_6H_4CH_3\text{-}4)_2$	199...200	
$(Cl_3PNCH_2C_6H_5)_2$	167...169	
$(Cl_2CH_3PNC_6H_5)_2$	95...96	
$(Cl_3C_6H_3PNCH_3)_2$	180...185	
$(Cl_2C_6H_5PNC_6H_5)_2$	119...120	

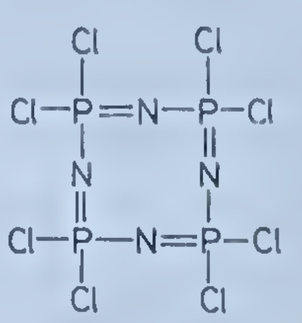
Bibl.: Derkach, G. I., Zhmurova, I. N., Kirsanov, A. V., Sevcenko, V. I., Stepanek, A. S., *Fosfazosoedineniia*, Naukova Dumka, Kiev, 1965; Grapov, A. F., Melnikov, N. N., Razvodovskaia, L. V., *Uspehi Him.*, *39* (1970) 40, *50* (1981) 606; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 2, Wiley-Interscience, London, 1970, p. 761; Allock, H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds. Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, Academic Press, London, 1972; Shaw, R. A., *Phosphorus and Sulphur*, *4* (1978) 101.

CICLOFOSFAZENE, heterocicluri anorganice formate prin alternarea atomilor de fosfor și azot, conținînd o conjugare cvasiaromatică de legături duble și simple. Se obțin prin reacția pentaclorurii de fosfor cu clorură de amoniu la 130°C; rezultă amestecuri de c. clorurate cu grade de polimerizare diferite, în care predomină trimerul și tetramerul, dar sînt prezenți și termeni superiori:

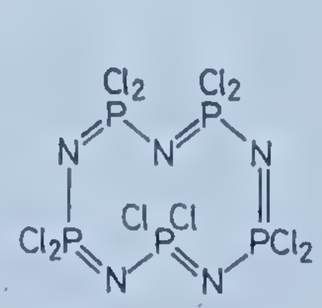
$$PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow[-HCl]{t} 1/n\,(Cl_2PN)_n \quad n = 3, 4, 5 \ldots$$



$(Cl_2PN)_3$



$(Cl_2PN)_4$

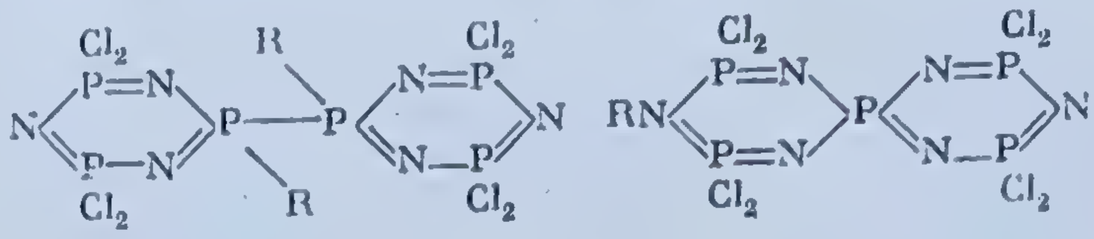


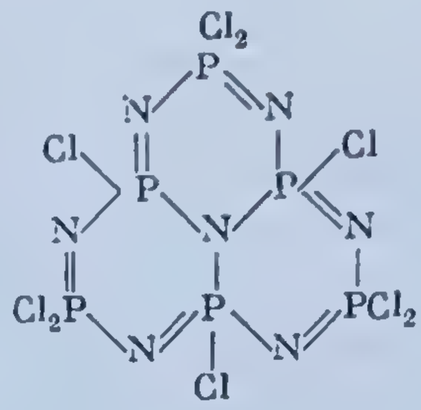
$(Cl_2PN)_5$

În literatura de specialitate mai veche c. sînt descrise sub denumirea de *fosfonitrili*. Prin tratarea clorurilor cu fluorosulfit de potasiu se obțin derivații fluorurați. Dacă se supune unui asemenea tratament amestecul brut al reacției dintre pentaclorura de fosfor și clorura de amoniu se pot izola prin distilare fracționată și cromatografie de vapori toți termenii seriei de la $n = 3$ la $n = 17$, indicînd prezența unor macrocicluri în amestec (în cantități descrescînde cu creșterea gradului de polimerizare n):

$$(Cl_2PN)_n + 2n\,KSO_2F \xrightarrow[-KCl]{-SO_2} (F_2PN)_n \quad n = 3\text{—}17\ldots$$

C. au fost obținute prima dată în 1834, de H. Rose și, independent, de J. Liebig și F. Wöhler, care au studiat reacția pentaclorurii de fosfor cu amoniacul. Compoziția corectă și masa moleculară au fost determinate mai tîrziu, de Gerhadt (1846), Laurent (1850) și Gladstone (1864—1865), iar structura ciclică le-a fost atribuită corect, pe baza reacțiilor chimice, de Stockes (1895). Se cunosc și fosfazene policiclice, conținînd nuclee P_3N_3 unite prin legături P—P, printr-un atom de fosfor comun (spirociclofosfazene) sau prin laturi P—N comune (cicluri condensate).





Proprietăți

Proprietăți fizice; *structură*. C. sînt substanțe solide, cristaline (termenii inferiori ai seriei), solubile în solvenți organici, insolubile în apă. Au miros caracteristic aromatic. Constantele fizice ale derivaților halogenați ai c. sînt prezentate în tabelul 1. Structura moleculară a fost confirmată prin difracția radiațiilor X. În trimerul $(Cl_2PN)_3$, ciclul P_3N_3 este plan, cu distanțele P—N egale (1,59 Å). Ciclul octaatomic P_4N_4 este

Tabelul 1

Constantele fizice ale halogenociclofosfazenelor

Compus	p.t., °C	p.f., °C/mm Hg	n_D^{20}	d^{20}
Fluorociclofosfazene $(F_2PN)_n$				
$n=3$	28	50,9	1,3178	2,237
4	30,4	89,7	1,3345	2,239
5	—50	120,1	1,3482	1,8259
6	—45	147,2	1,3533	1,8410
7	—61	170,7	1,3570	1,8496
8	—16,9	192,8	1,3602	1,8567
9	—78	214,4	1,3622	1,8589
10	—51	230	1,3633	1,8638
11	—78	246,7	1,3645	1,8644
Clorociclofosfazene $(Cl_2PN)_3$				
$n=3$	114	256		
4	124	328,5		
5	41,3	223...224/13		
6	92,3	281...282/26		
7	8...12	289...294/13		
8	57...58			
Bromociclofosfazene $(Br_2PN)_3$				
$n=3$	192...193			
4	202			
5	104,5			
6	153...154			

neplan, adoptînd conformații diferite, în funcție de natura substituenților atașați la fosfor. Natura legăturii chimice în c. a suscitat multe controverse, fiind propuse două teorii: una sugerînd delocalizare aromatică $p_\pi - d_\pi$ (D. P. Craig), alta indicînd existența unor delocalizări electronice limitate pe fragmente alilice („insule P—N—P") cu întreruperea conjugării la fiecare atom de fosfor (M. J. S. Dewar). În ambele

teorii este însă invocată participarea orbitalilor *d* ale fosforului.

Proprietăți chimice; reacții. Principalele reacții ale c. sînt cele de substituție, bazate pe înlocuirea ușoară a clorului cu: grupări amino, NRR'; alcoxo, OR; mercapto, SR; tiocianato SCN sau cu grupări organice, alifatice sau aromatice. Întrucît substituția are loc în trepte se pot obține derivați parțial substituiți, sau continuînd substituția cu alt reactiv se pot prepara derivați de substituție mixtă. Astfel, pornind de la $(Cl_2PN)_3$, după introducerea primului substituent X, intrarea celui de al doilea poate avea loc la același atom de fosfor (substituție geminală) sau la alt atom de fosfor (substituție negeminală). În substituția negeminală, al doilea substituent poate intra în poziție *cis* sau *trans* în raport cu primul. Rezultă deci posibilitatea ca fiecare derivat disubstituit $X_2Cl_4P_3N_3$ să apară sub forma a trei izomeri. Modul în care are loc substituția succesivă este redat schematic în fig. 1.

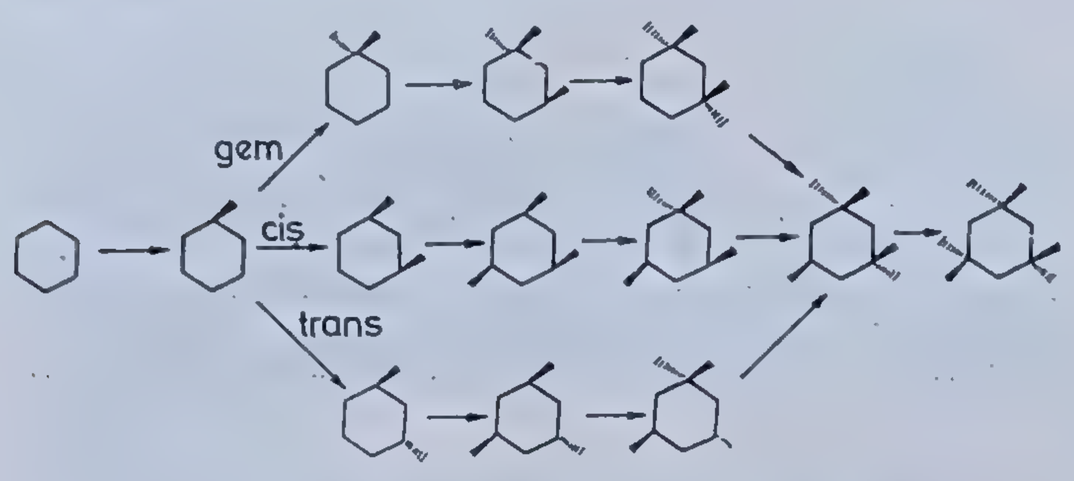


Fig. 1

Se observă că aceeași izomerie apare și la derivații tri- și tetrasubstituiți. Pentru derivații octameri numărul izomerilor posibili devine și mai mare. De exemplu, pentru produsul tetrasubstituit, $X_4Cl_4P_4N_4$, sînt posibili doi izomeri geminali și patru izomeri negeminali (fig. 2).

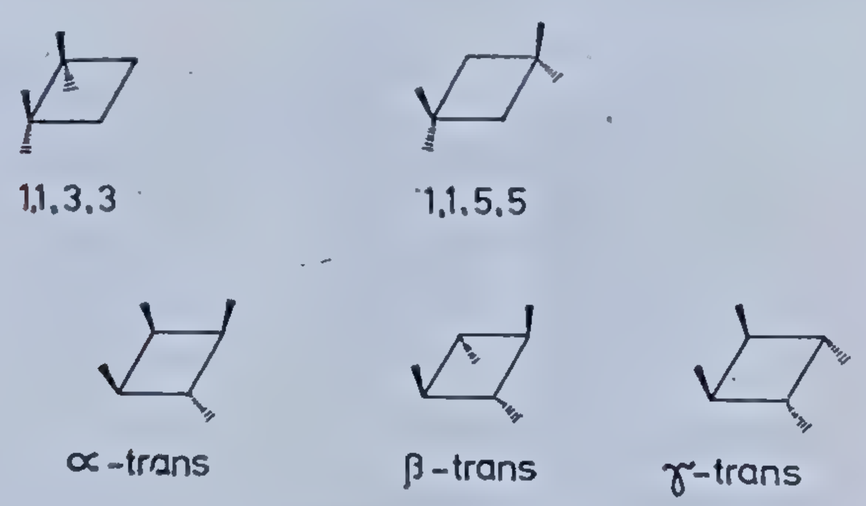


Fig. 2

Reacțiile clorociclofosfazenelor cu amine primare și secundare:

$$(Cl_2PN)_3 + RNH_2 \xrightarrow[-RNH_2\cdot HCl]{} (RNH)_nCl_{6-n}P_3N_3$$

$$(Cl_2PN)_3 + R'_2NH \xrightarrow[-R_2NH\cdot HCl]{} (R'_2N)_nCl_{6-n}P_3N_3$$

decurg geminal sau negeminal, în funcție de natura grupărilor R și R'. De exemplu, cu dimetilamina calea preferată este substituția negeminală (caracteristică aminelor puternic bazice), iar cu anilina și piperidina substituția decurge predominant geminal. În mod similar decurg reacțiile cu alcoolați (geminal), fenolați (negeminal), mercaptani (geminal):

$$(Cl_2PN)_3 + n\ NaOR' \xrightarrow[-NaCl]{} (RO)_nCl_{6-n}P_3N_3$$

$$(Cl_2PN)_3 + n\ RSNa \xrightarrow[-NaCl]{} (RS)_nCl_{6-n}P_3N_3$$

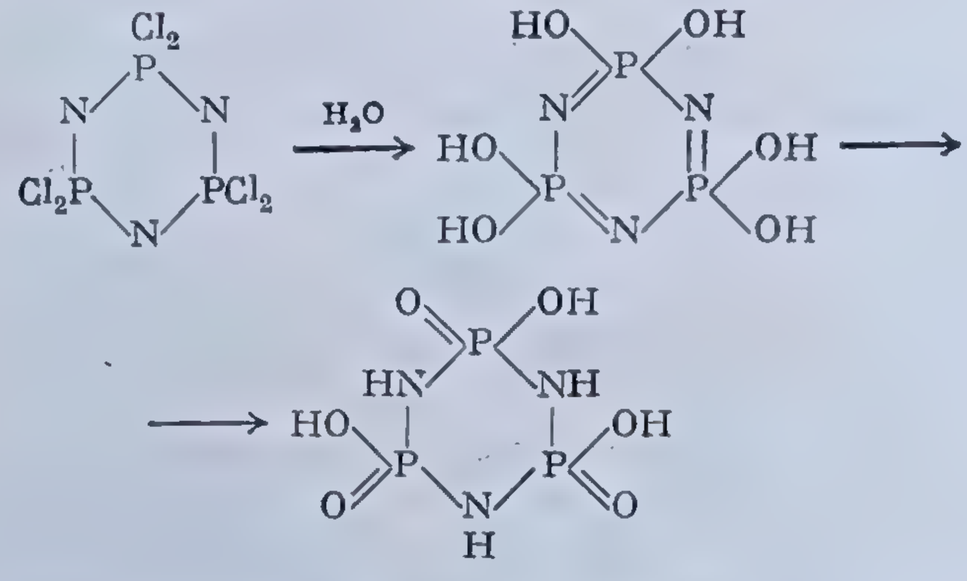
Alchilarea cu reactivi litiu- sau magneziu-organici decurge mai bine dacă se folosesc fluorociclofosfazene ca substanțe de plecare:

$$(F_2PN)_4 + n\ RLi \xrightarrow[-LiF]{} R_nF_{6-n}P_3N_3$$

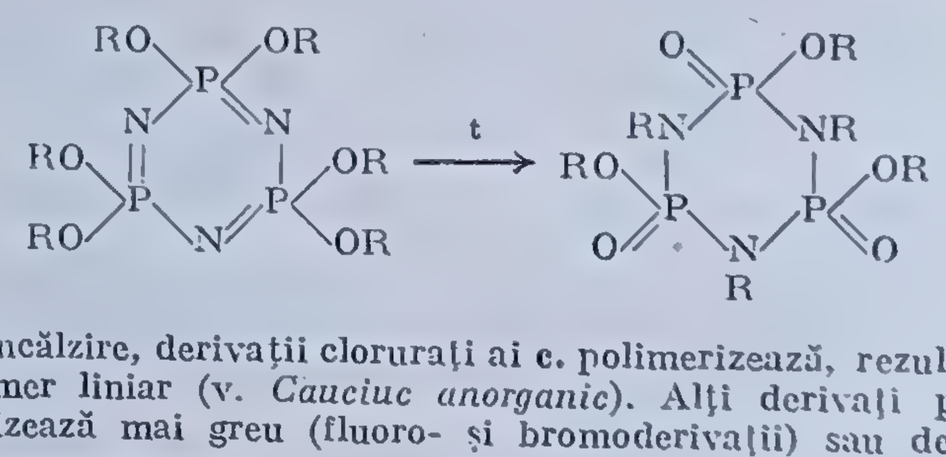
dar cloroderivații pot fi arilați prin reacții de tip Friedel-Crafts (substituție geminală):

$$(Cl_2PN)_3 + n\ C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{AlCl_3} (C_6H_5)_nCl_{6-n}P_3N_3$$

Hidroliza c. decurge în trepte cu formarea finală a unui hexahidroxo-derivat nestabil, care se izomerizează într-un compus oxociclofosfazanic (acid trimetafosfinic sau ciclotrifosfazanic):



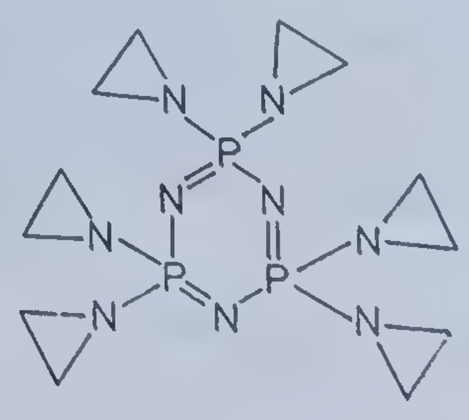
În condiții mai drastice hidroliza c. conduce la distrugerea totală a ciclului. O izomerizare asemănătoare are loc la încălzirea alcoxoderivaților c., prin migrarea unei grupări organice de la oxigen la azot:



La încălzire, derivații clorurați ai c. polimerizează, rezultînd polimer liniar (v. *Cauciuc anorganic*). Alți derivați polimerizează mai greu (fluoro- și bromoderivații) sau deloc.

Activitate biologică.

C. sînt biologic active. Hexacloroderivatul este toxic, irită ochii și sistemul respirator prin vaporii săi, provoacă dureri de cap. Un interes deosebit prezintă derivatul etileniminic total substituit

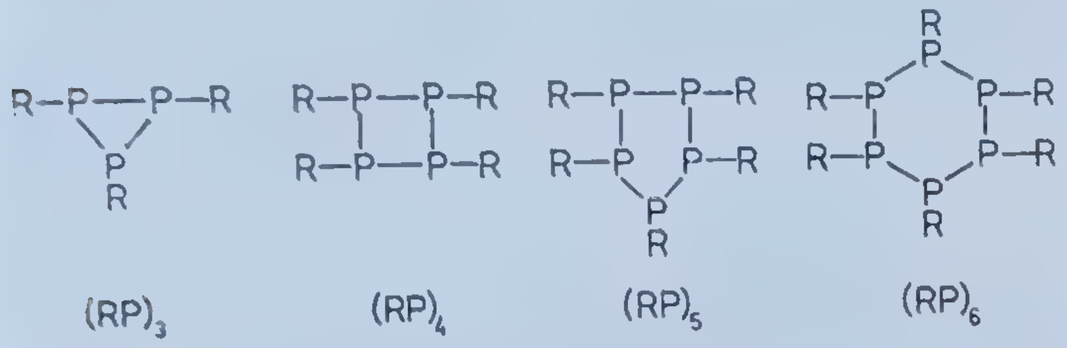


care are acțiune de sterilizare sexuală a insectelor (cunoscut sub denumirea comercială de Apholat) și manifestă un efect citostatic puternic, fiind intens studiat din acest punct de vedere.

Bibl.: Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1960; Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith, B. C., în *Chem. Revs.*, *62* (1962),

247; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 2, Wiley-Interscience, London, 1970, p. 624; Allcock, H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds. Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, Academic Press, New York, London, 1972; Shaw, R. A., *Phosphorus and Sulphur*, *4*, (1978) 101.

CICLOFOSFINE, combinații organofosforice care conțin un homociclu anorganic format din atomi de fosfor. Se cunosc compuși monociclici de compoziție $(RP)_n$, cu $n = 3-6$, R = alchil, aril, precum și compuși policiclici.



$(RP)_3$ $(RP)_4$ $(RP)_5$ $(RP)_6$

Prima c. a fost preparată, în 1877, de Kohler și Michaelis, prin reacția fenildiclorfosfinei cu fenilfosfină, atribuindu-se întîi, în mod eronat, structura de dimer, $C_6H_5-P=P-C_6H_5$, analog cu azobenzenul, de unde denumirea de „fosfobenzen"; în 1958, Kuchen a stabilit prin măsurători de masă moleculară că „fosfobenzenul" este un tetramer ciclic $(C_6H_5P)_4$. Determinarea structurii prin difracția radiațiilor X a stabilit că „fosfobenzenul" preparat de Michaelis este un pentamer ciclic $(C_6H_5P)_5$ (p.t. 150...151°C). O varietate moleculară a „fosfobenzenului", cu p.t. 190...191°C a fost identificată ca hexamer, $(C_6H_5P)_6$. C. se prepară prin reacțiile organodiclorfosfinelor cu fosfine primare, cu metale alcaline sau magneziu, cu organofosfuri alcaline, hidruri metalice sau tributilfosfină; se mai obțin prin reacția fosfinelor primare cu diaminofosfine. Gradul de polimerizare (mărimea ciclului) depinde de natura grupării organice și de condițiile de reacție:

$$RPCl_2 + H_2PR \rightarrow (RP)_n + 2\,HCl$$

$$RPCl_2 + Mg \rightarrow (RP)_n + MgCl_2$$

$$RPCl_2 + Li_2PR \rightarrow (RP)_n + 2\,LiCl$$

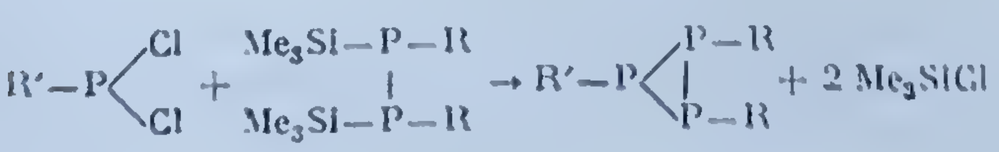
$$RPCl_2 + 2\,LiH \rightarrow (RP)_n + 2\,LiCl + H_2$$

$$2\,RPCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow (RP)_n + AlCl_3 + LiCl + 2\,H_2$$

$$nRPCl_2 + nP(C_4H_9)_3 \rightarrow (RP)_n + nCl_2P(C_4H_9)_3$$

$$RPH_2 + (R'_2N)_2PR \rightarrow (RP)_n + 2\,R'_2NH \quad (R'_2=CH_3)$$

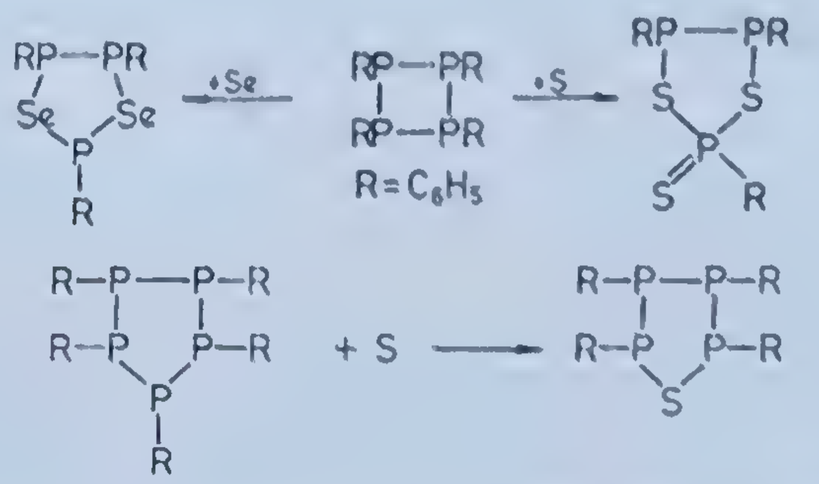
Ciclul triatomic se formează într-o reacție bazată pe eliminarea unui clorsilan (R = C_6H_5, R' = C_6H_5, C_2H_5, CH_3; Me = CH_2);



C. sînt relativ stabile în absența aerului și oxigenului. La încălzire moderată (cca 140°C în cazul R = C_6H_5) se pare că se formează monomerul C_6H_5P:, fenilfosfinidena. La temperaturi mai înalte are loc o disproporționare:

$$(C_6H_5P)_5 \rightarrow (C_6H_5)_3P + (C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2 + P_4$$

Derivații în care R = CF_3 ($n = 4$ și 5) sînt printre cei mai stabili. C. sînt combinații foarte reactive. Ciclul polifosfinic este scindat de oxigen, halogeni, metale alcaline, acizi, alcooli, fenillitiu, hidruri metalice. Încălzirea moderată, în prezența unor catalizatori, produce rearanjări moleculare, în care c. se transformă unele în altele. Reacționează cu sulful și seleniul, formînd derivați heterociclici:

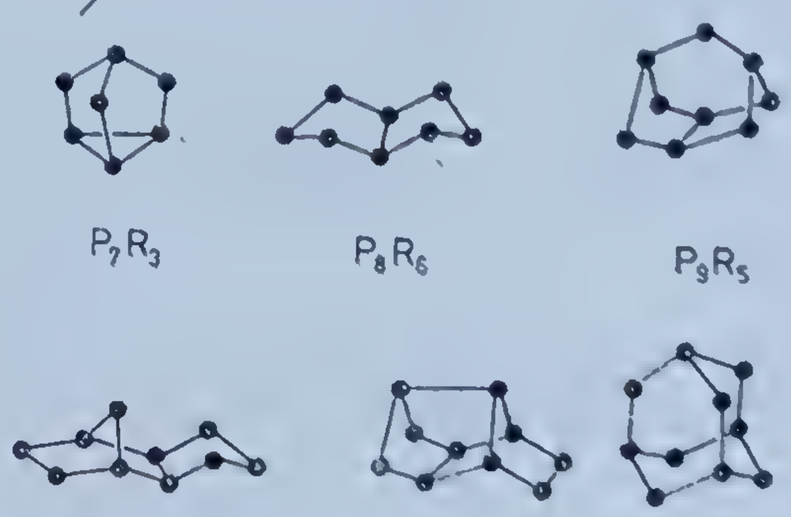


Conținînd fosfor trivalent, c. pot funcționa ca liganzi și formează combinații complexe cu metalele aflate în stări de oxidare joase, de exemplu prin reacții cu metal carbonilii. Structura mai multor c. a fost determinată prin radiații X și s-a stabilit că indiferent de mărimea lor ciclurile formate din atomi de fosfor sînt neplane. În fig. 1 sînt prezentate cîteva structuri.

$(PR)_4$ $(PR)_5$ $(PR)_6$

Fig. 1. Ciclofosfine

Formarea c. demonstrează o capacitate remarcabilă de concentrare și ciclizare a atomilor de fosfor. Aceasta este evidentă în fosfinele policiclice, formate din unități terțiare $\rangle P$ și secundare $\rangle PR$, ilustrate prin exemplele din fig. 2.



P_7R_3 P_8R_6 P_9R_5

$P_{10}R_6$ $P_{10}R_4$ $P_{10}R_6$

$P_{11}R_5$ $P_{12}R_4$ $P_{12}R_5$

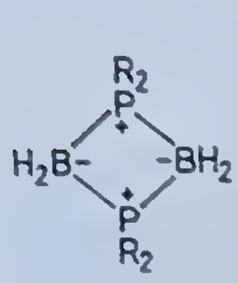
$\rangle P\equiv$ $\rangle P-R$

Fig. 2. Fosfine policiclice.

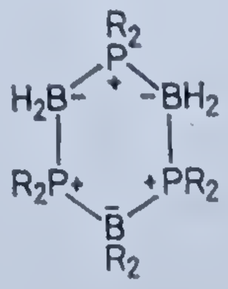
Toate combinațiile policiclice sînt sensibile la aer și vor fi preparate și mînuite în absența oxigenului. Cercetarea fosfinelor policiclice este abia la început; se pot prevedea, însă, noi structuri interesante, bazate pe un schelet format din atomi de fosfor.

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley, London, 1970; Carbridge, D., *Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1981; Baudler, M., în *Angew. Chem.*, *94* (1982) 520; Baudler, M., în *Phosphorus and Sulphur*, *18*(1983) 57.

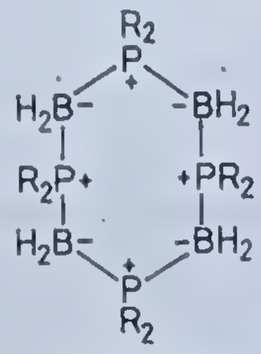
CICLOFOSFINOBORINE, combinații ciclice anorganice, derivați dimeri, trimeri sau tetrameri ai fosfinoborinei, H_2B-PH_2, cunoscuți de obicei ca produși de substituție.



$(H_2B-PR_2)_2$
ciclodifosfinoborine



$(H_2B-PR_2)_3$
ciclotrifosfinoborine



$(H_2B-PR_2)_4$
ciclotetrafosfinoborine

Derivații substituiți ai fosfinoborinei polimerizează din cauza prezenței unei perechi de electroni neparticipanți la fosfor și a unui orbital vacant la bor, ceea ce permite formarea unei legături suplimentare P→B. C. trimere au fost obținute prin reacții între fosfine secundare și diboran (R=CH_3, CF_3, C_6H_5 etc.):

$$6\,R_2PH + 3\,B_2H_6 \rightarrow 6\,R_2PH.BH_3 \xrightarrow{t} 2\,(H_2B-PR_2)_3 + 6\,H_2$$

Tetramerii se formează în cantități mici, ca produși secundari în aceeași reacție. C. se obțin mai ușor prin reducerea diorganoclorfosfinelor, a clorurilor acizilor fosfinici sau a ditiodifosfinelor cu borohidrură de litiu sau sodiu, în diglim:

$$R_2PCl + LiBH_4 \rightarrow 1/3(H_2B-PR_2)_3 + LiCl + H_2$$

$$R_2P(O)Cl + NaBH_4 \rightarrow 1/3(H_2B-PR_2)_3 + NaCl + H_2O$$

$$R_2P(S)P(S)R_2 + LiBH_4 \rightarrow 1/3(H_2B-PR_2)_3 + Li_2S + H_2$$

C. dimere se obțin ca derivați halogenați, prin reacția dintre fosfine secundare sau derivații lor metilați și halogenuri de bor:

$$R_2PH + BX_3 \xrightarrow[-HX]{N(C_2H_5)_3} 1/2\,(X_2B-PR_2)_2$$

$R=C_6H_5$; $X=Br$

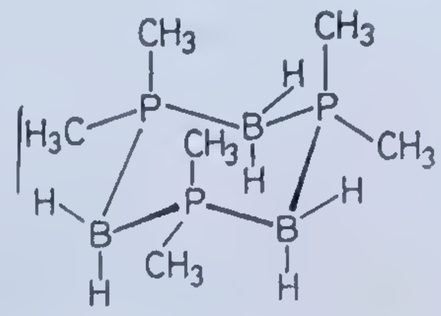
$$R_2PLi + BCl_3 \xrightarrow[-LiCl]{} 1/2(Cl_2B-PR_2)_2$$

$R=C_2H_5$

C. sînt substanțe solide, cristaline, solubile în solvenți organici (v. și tabelul 1). Manifestă unele proprietăți chimice remarcabile. Astfel, sînt deosebit de stabile termic, rezistente la hidroliză și oxidare, în ciuda prezenței legăturilor B—H în moleculă. Reacționează cu halogenii sau cu halogenurile de aluminiu anhidre, în tetraclorură de carbon, substituind hidrogenul cu halogen:

$$(H_2B-PR_2)_3 + X_2 \text{ sau } AlX_3 \rightarrow (X_2B-PR_2)_3;\quad X=Cl, Br, I$$

Derivații halogenați ai c. sînt de asemenea stabili hidrolitic, deși, în general, compușii cu legături bor-halogen sînt foarte sensibili la acțiunea umidității. Prin difracția radiațiilor X s-a stabilit că ciclul B_3P_3 în $[H_2B-P(CH_3)_2]_3$ este necoplanar și are conformația scaun, analoagă cu a ciclohexanului:



Ciclul B_4P_4 în tetramerul $[H_2B-P(CH_3)_2]_4$, ca și ciclul B_2P_2 în dimerul $[I_2B-P(C_6H_5)_2]_2$ sînt, de asemenea, necoplanare.

Tabelul 1

Proprietăți fizice ale ciclofosfinoborinelor

Compus	p.t., °C	p.f., °C/mm Hg
Ciclodifosfinoborine $(X_2BPR_2)_2$		
$[Cl_2BP(C_2H_5)_2]_2$	136...138	
$[Br_2BP(C_2H_5)_2]_2$	172...175	
$[Br_2BP(C_6H_5)_2]_2$	183...184	
$[I_2BP(C_6H_5)_2]_2$	194...195	
Ciclotrifosfinoborine $(X_2BPR_2)_3$		
$[H_2BP(CH_3)_2]_3$	87...88	235
$[H_2BP(CF_3)_2]_3$	30,5	176
$[H_2BP(C_2H_5)_2]_3$	67...68	108/0,1
$[H_2BP(C_6H_5)_2]_3$	161	
$[F_2BP(CH_3)_2]_3$	127...128	90...105/vid (subl.)
$[Cl_2BP(CH_3)_2]_3$	393...394	
$[Cl_2BP(C_6H_5)_2]_3$	258	
$[Br_2BP(CH_3)_2]_3$	411 (desc.)	
$[Br_2BP(C_6H_5)_2]_3$	274	
$[I_2BP(CH_3)_2]_3$	410 (desc.)	
Ciclotetrafosfinoborine $(X_2BRP_2)_4$		
$[H_2BP(CH_3)_2]_4$	161	310
$[H_2BP(CF_3)_2]_4$	116	

Bibl.: Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 1, London, 1970, p. 349.

CICLOHEXAN, C_6H_{12}, masa mol. 84,156, lichid incolor, mobil, cu miros pătrunzător, p.t. 6,5°C, p.f. 80,7°C, d_4^{20} 0,779, n_D^{20} 1,42623, constantă dielectrică $\varepsilon = 2{,}052$, insolubil în apă, miscibil cu practic toți solvenții organici, solvent pentru esterii celulozici, rășini, grăsimi, ceruri, uleiuri, bitumuri, cauciuc brut. Compoziția unor amestecuri azeotrope binare ale c. este indicată în tabelul 1. C. este o substanță necorozivă,

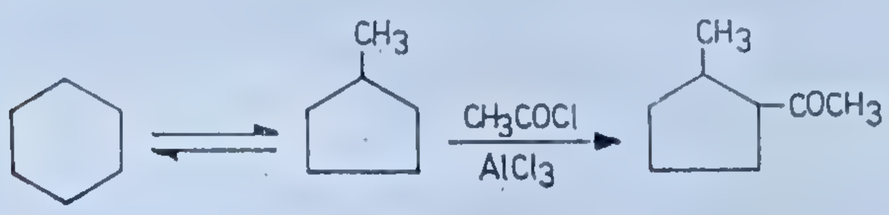
Tabelul 1

Unele amestecuri azeotrope binare ale Ciclohexanului.

Solvent	% c.	p.f., °C
Apă	91,6	69,0
Benzen	45	77,5
Alcool metilic	39	54,2
Alcool etilic	70	64,9
Alcool *n*-propilic	80	74,3
Alcool izopropilic	67	68,6
Alcool *n*-butilic	96	79,8
Alcool izobutilic	86	78,1

inflamabilă, mai puțin toxică decît benzenul; constanta crioscopică 20,3. **C.** a fost sintetizat de Baeyer în 1893; compusul a fost identificat de Markovnikov în petrolul caucazian și de Young în petrolul american. A fost preparat prin hidrogenarea benzenului de Sabatier în 1898. **C.** se găsește în proporție de 0,5 — 1,0% în majoritatea țițeiurilor, din care se poate izola un concentrat de 85% prin distilarea fracției izoheptanice. La scară industrială se poate prepara prin hidrogenarea în sistem continuu a benzenului în fază lichidă, la 150 — 250°C și 25 at, cu nichel Raney, în raportul molar $H_2 : C_6H_6 = 3,5 : 1$. În prezență de acizi Lewis ($AlCl_3$, $AlBr_3$), **c.** suferă transpoziții, ca și alcanii, pînă la stabilirea unui echilibru (Aschen, 1902). Procesul este analog cu o transpoziție Wagner-Meerwein cu transfer de hidrură (Nenițescu, Cantuniari, 1933):

În prezență de MoS_2, la 400°C și 140 at, conversia la metilciclopentan este 62%. Prin tratare cu clorură de acetil în prezență de $AlCl_3$ și urme de apă, **c.** formează metil-α-metilciclopentil cetona. Reacția a fost observată prima dată de Zelinski (1899), dar mecanismul a fost elucidat de Nenițescu și Ciorănescu:



În mediu perfect anhidru se formează biciclohexil. **C.** încălzit în absența catalizatorilor formează o gamă variată de produși. La 450 — 510°C formează hidrogen, etan, benzen, acetilenă, etenă etc. Formarea benzenului se reduce cu creșterea temperaturii. La 622°C se obține doar 0,4% benzen. La 654°C se obține 20,6% butadienă, formarea sa fiind favorizată de prezența aburului. La 800 — 875°C pe catalizator de oxid de calciu se formează butadienă cu randamente de 40 — 50%. În prezență de catalizatori, la presiune atmosferică, **c.** suferă diverse reacții de dehidrogenare. Produsul format depinde de catalizator și temperatură:

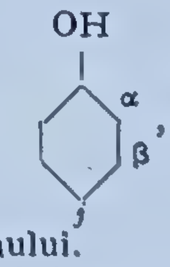
nichel fin divizat (Sabatier-Senderens)	270 — 280°C	benzen, hidrogen, metan
nichel/Al_2O_3	198 — 270°C	benzen, hidrogen
	350°C	benzen, toluen, metan, hidrogen
paladiu	300°C	benzen

Reacția pe negru de platină este reversibilă (Zelinski). La 100 — 110°C are loc hidrogenarea benzenului, la cca 200°C se stabilește un echilibru hidrogenare → dehidrogenare, iar la 300°C dehidrogenarea atinge un maxim. Catalizatorii metalici (Pd, Pt, Ni, Cu) provoacă dehidrogenaren totală la nucleul aromatic, cu eventuala rupere a legăturilor carbon—carbon (Cu, Ni). Pd este mai selectiv deoarece nu dehidrogenează ciclopentanii sau cicloheptanii și nici **c.** 1,1-disubstituiți. Catalizatorii oxizi sau sulfuri (Mo, Cr, Zn) formează produșii intermediari de dehidrogenare, ciclohexenă sau ciclohexadienă. Halogenarea se realizează în condiții fotochimice (Cl_2, Br_2) și rezultă compusul monohalogenat. În prezență de fier se formează derivați polihalogenați. La clorurare termică, la 150 — 550°C, sau cu clorură de sulfuril în prezență de peroxizi, rezultă mono- și diclorociclohexan în raportul 72 : 28. Fluorurarea se realizează la — 80°C, în soluție de diclorodifluorometan, cu un amestec echimolar de fluor și dioxid de carbon. **C.** se oxidează ușor cu aer, la cca 100°C, în prezență de săruri solubile de cobalt și mangan. În prima etapă se formează hidroperoxizi care se descompun la ciclohexanol, și apoi la ciclohexanonă. Într-un alt procedeu, oxidarea se face în fază gazoasă, la 300°C, pe oxid de argint, cu un timp de contact de 0,3 s. Prin oxidare mai energică se rupe ciclul și rezultă acid adipic. Randamentul de acid adipic este de 50% prin refluxarea **c.** cu 4—6 p. acid azotic concentrat, timp de cca 10 h. Oxidarea în fază de vapori, pe oxizi de V, Mo, U, Cr sau Mn, duce la acid maleic ca produs principal și cantități variabile de metan și dioxid de carbon. Nitrarea la nitrociclohexan (p.f. 109,5°/40 mmHg) se face cu randamente mari (89%), cu acid azotic 35%, la 120°C și 4 — — 5 at. La rece **c.** nu este atacat nici de acidul azotic concentrat și nici de amestecul sulfonitric. La cald este însă rapid oxidat la acid adipic.

Tratarea **c.** cu clorură de nitrozil la lumină conduce direct la ciclohexanonoximă, cu randamente de 90%. Sulfonarea se realizează cu oleum (30 — 65% SO_3), cînd rezultă un amestec de acizi ciclohexan- și benzensulfonici. Cu clorură de sulfuril, în prezența unei urme de piridină sau de tiofenol, se obține 70% ciclohexansulfoclorură, care se hidrolizează apoi la acid sulfonic. Alchilarea cu etenă se face în prezență de $AlCl_3$, rezultînd un amestec de etilciclohexan, 1,3-dimetilciclohexan, 1,3-dietilciclohexan, 1,2,3,4-tetrametilciclohexan, 1,2,4,5-tetrametilciclohexan și hexaetilciclohexan.

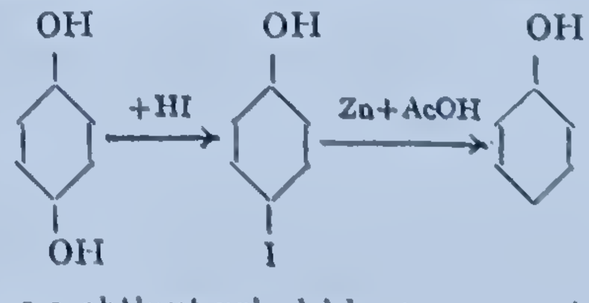
Utilizări. **C.** este folosit, pe de o parte datorită proprietăților sale de dizolvare, ca solvent pentru eteri celulozici, grăsimi, uleiuri, ceruri, bitumuri, rășini, cauciuc brut, în procedeele extractive ale uleiurilor esențiale, ca mediu nepolar în diverse reacții chimice, ca solvent de recristalizare a multor compuși organici, la dizolvarea unor vopsele și lacuri. Pe de altă parte, **c.** este o materie primă importantă utilizată la fabricarea ciclohexanonei prin oxidare cu aer în fază lichidă la conversii mici (10—15%). Ciclohexanona este utilizată în continuare, fie la obținerea acidului adipic prin oxidare, din care se fabrică apoi nylon, fie la sinteza ciclohexanonoximei transformată apoi în relon. Ambele direcții de valorificare sînt aplicate la noi în țară la Combinatul de Fibre Sintetice Săvinești, după procedee tehnologice originale românești, elaborate de colective de cercetare de la Institutul de Cercetare Petrochim.

V. și *Cicloalcani*.

CICLOHEXANOL, 

, $C_6H_{12}O$, alcool ciclic saturat, derivat al ciclohexanului.

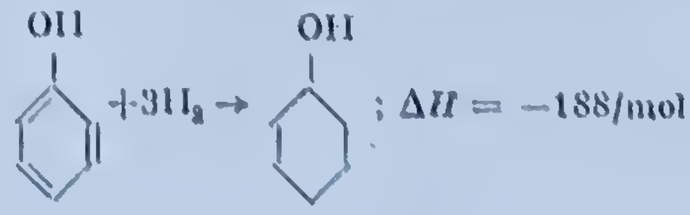
Istoric. **C.** a fost obținut pentru prima dată de Baeyer, în 1894, prin următoarea succesiune de reacții:



Mai tîrziu, **c.** s-a obținut prin hidrogenarea catalitică a fenolului (Ipatiev, 1906).

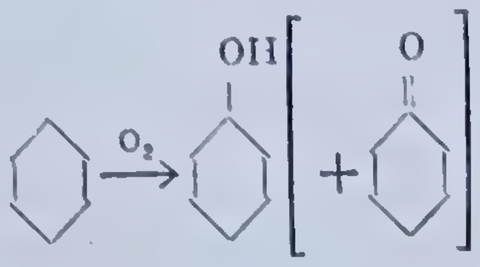
Metode de obținere. În prezent, **c.** se obține industrial prin hidrogenarea fenolului sau prin oxidarea ciclohexanului:

a) hidrogenarea fenolului, după reacția:



decurge cu randamente aproape cantitative, la 120—130°C, presiune 10—20 bar, în prezența unor catalizatori de Ni sau Ni și Co, Cu sau Mn depuși pe Al_2O_3 sau SiO_2. Numeroase alte variante ale acestei reacții au fost studiate la scară de laborator și/sau industrială ;

b) oxidarea ciclohexanului, după reacția :

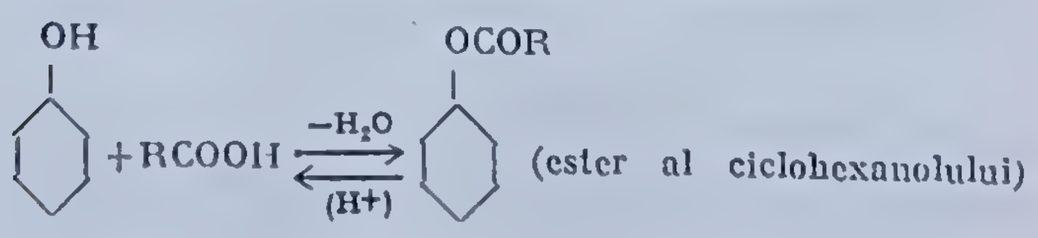


se realizează tehnologic în fază lichidă, în prezența unor catalizatori pe bază de cobalt sau de acid boric. Se lucrează la 120 — 180°C și 5 — 20 bar. Produsul de reacție este un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă (cca 65 % : 35 % în cazul catalizatorilor de cobalt și 90 % : 10 % în cazul catalizatorului de acid boric), alături de diverși produși secundari (acid adipic, adipați, acizi mono- și dicarboxilici inferiori etc.). Pentru evitarea formării produșilor secundari se lucrează cu conversii mici ale ciclohexanului (cca 10 %). Ciclohexanona se poate hidrogena catalitic la ciclohexanol.

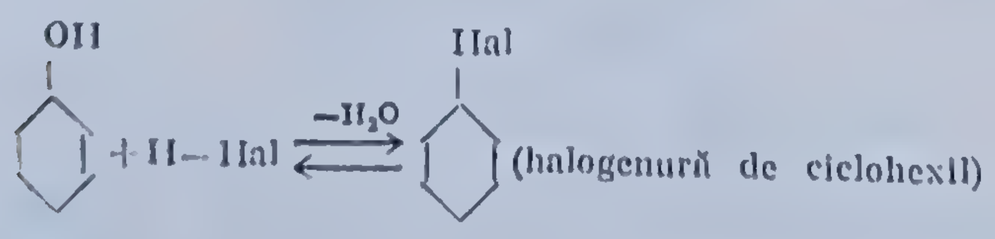
Proprietăți fizice. Lichid incolor, cu miros asemănător camforului ; masa mol. 100,16 ; p.t. 25,15°C ; p.f. 161,1°C ; d_4^{30} 0,94155 g/ml ; d_4^{20} 0,9493 g/ml ; n_D^{25} 1,4648 ; căld. ; spec. 1,746 J/g (15 — 18°C) ; căld. de topire 1,79 kJ/mol ; căld. de formare — 352,1 kJ/mol ; căld. de vaporizare 455 kJ/mol ; căld. de ardere la volum constant = 889,5 kcal/mol ; vîscozitatea = 4,6 cP (25°C) ; punct de inflamabilitate (vas deschis) = 67,2°C ; presiune de vapori = 0,56 mbar (20°C) ; tensiune superficială = 33,47 mN/m (30°C) ; solubilitatea în apă = 4,2 g/100 g apă (10°C) sau 4,3 g/100 h apă (30°C) ; solubilitatea apei în ciclohexanol = 12,6 g/100 g (20°C) ; miscibil în orice proporție cu cei mai mulți solvenți organici uzuali ; cu apa formează un azeotrop ce conține 20 % ciclohexanol și are p.f. = 97,8°C ; dizolvă diverse uleiuri, rășini, gume etc ; frecvența grupei OH (neasociată) în spectrul IR : 3620 cm^{-1} ; semnale ^{1}H-RMN : δ = 3,38 (H axial la carbonul ce poartă grupa OH), 3,89 (H ecuatorial la carbonul ce poartă grupa OH), 3,8 — 4,2 (OH axial) și 4,0 — 4,5 ppm (OH ecuatorial) ; semnale ^{13}C-RMN : δ = 70,0 (C ce poartă grupa OH), 36,0 (C — α), 25,0 (C — β) și 26,4 ppm (C — γ).

Proprietăți chimice. C. prezintă reacții caracteristice ale alcoolilor secundari cum ar fi :

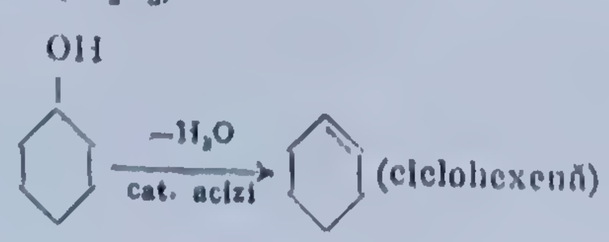
a) esterificarea cu acizi organici (sau anhidride) :



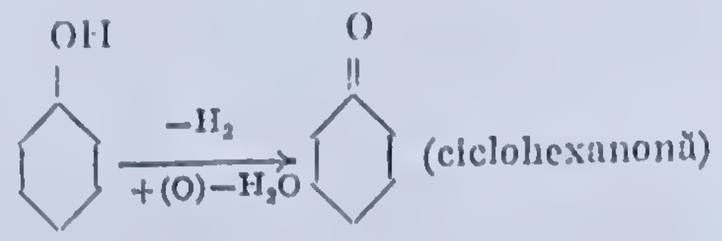
b) transformarea în derivați halogenați prin reacția cu hidracizii :



c) deshidratarea la ciclohexenă sub influența a numeroși catalizatori acizi ; se poate realiza în cataliză omogenă (H_2SO_4) sau heterogenă (Al_2O_3) :



d) dehidrogenarea catalitică sau oxidarea blîndă (de exemplu cu acid cromic) :



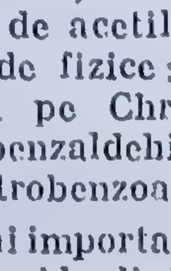
e) hidrogenarea la ciclohexan (de exemplu cu H_2/Al_2O_3 la 420°C).

f) eterificarea prin transformare în sare de sodiu, urmată de alchilare (de exemplu cu dimetilsulfat). Alte reacții ale c. : oxidarea cu acid azotic sau cu $KMnO_4$ în mediu alcalin, conducînd la acid adipic ; oxidarea electrochimică dînd naștere la ciclohexanonă și acid maleic ; aromatizarea la fenol (cu Ni/H_2 la 350 — 360°C) ; transformarea în ciclohexilamină și diciclohexilamină (cu amoniac și catalizatori de Ni sau ThO_2) ; transformarea în 1-ciclohexilciclohexan-2-ol (prin tratare cu baze la cald) ; transformarea în fenilciclohexan sau 4-ciclohexilfenol la tratare cu H_2SO_4 conc. Clorurarea sau bromurarea c. conduc la 2-halogeno-ciclohexan-1-onele corespunzătoare iar bromurarea în condiții mai brutale dă naștere tetrabromociclohexanonei, dibromociclohexanului sau hexabromobenzenului.

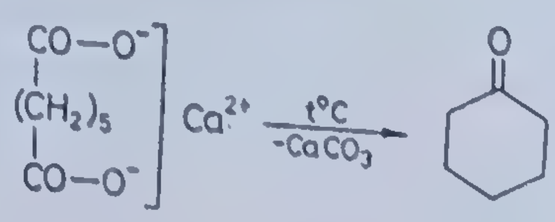
Analize. C. se poate doza chimic prin acetilare cu clorură de acetil în piridină, la cald, urmată de titrarea acidimetrică a excesului de clorură de acetil. C. se poate de asemenea analiza utilizînd metode fizice : fie cromatografia de gaze (coloană de carbowax pe Chromosorb), fie colorimetria (reacție cu *p*-hidroxibenzaldehidă). Feniluretanul c. are p.t. = 82°C, iar 3,5-dinitrobenzoatul p.t. = 112 — 3°C.

Întrebuințări. Cele mai importante utilizări ale c. sînt legate de transformarea sa în acid adipic (folosit la obținerea nylonului) și în ciclohexanonă (folosită în sinteza policaprolactamei). În afară de acestea, c. se mai utilizează ca solvent pentru rășini, uleiuri, coloranți, vopsele, ca stabilizator și omogenizant în industria textilă, a materialelor plastice, a detergenților etc. Esterii c. sînt întrebuințați ca plastifianți.

Toxicitate. C. este un compus slab toxic. Concentrația maximă admisibilă este 50 ppm. Valorii c. au acțiune narcotică. Poate produce dermatite. Pericolul de intoxicație cu c. este redus din cauza volatilității mici. C. are o oarecare acțiune insecticidă. Sin. *hexahidrofenol, hidroxiciclohexan.*

CICLOHEXANONĂ,  , $C_6H_{10}O$, cetonă ciclică saturată, cu inel de șase atomi de carbon.

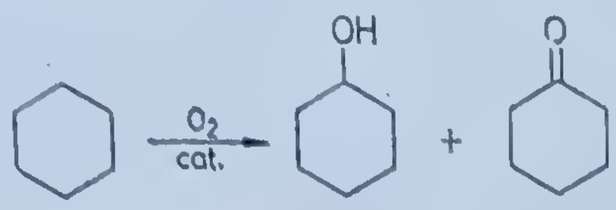
Istoric. C. a fost preparată pentru prima dată de J. Wislicenus, în 1893, prin distilarea uscată a sării de calciu a acidului pimelic ; c. a fost denumită de aceea inițial și „cetonă pimelică” :



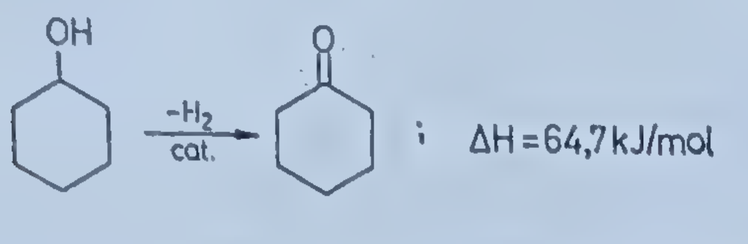
Ulterior, Bouveault a obținut c. prin dehidrogenarea catalitică a ciclohexanolului.

Metode de obținere. În prezent există trei metode industriale importante pentru obținerea c. : a) oxidarea ciclohexanului : b) dehidrogenarea (sau oxidarea) ciclohexanolului ; c) hidrogenarea fenolului.

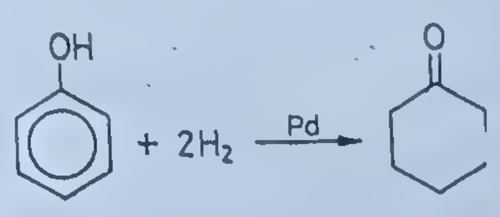
a) Oxidarea catalitică (folosind naftenaţi sau stearat de cobalt) cu aer a ciclohexanului în fază lichidă decurge după reacţia :



şi produce un amestec de ciclohexanol şi c. (cca 1 : 1) care se separă prin distilare. Ciclohexanolul format se poate transforma la rîndul său în ciclohexanonă (v. reacţia b).
b) Dehidrogenarea catalitică a ciclohexanolului are loc conform ecuaţiei :



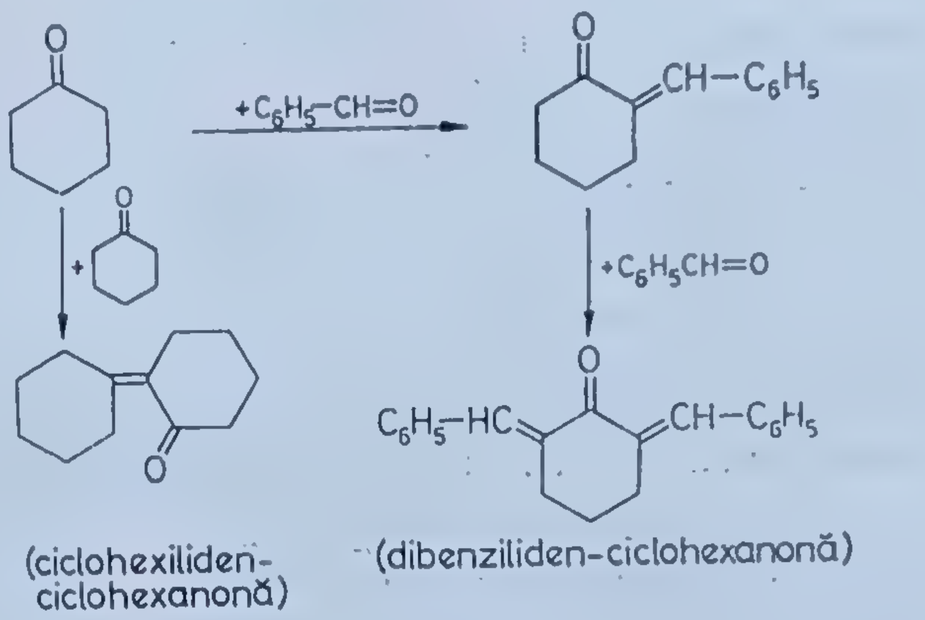
şi decurge cu randamente mari la presiunea atmosferică, la 400—450°C în prezenţa unor catalizatori de Cu, Zn metalic sau cromat de cupru, sulfură de zinc ş.a. Oxidarea ciclohexanolului se poate realiza şi electrochimic sau la 10 atm şi temperaturi ridicate; cu un amestec gazos format din oxigen (10%) şi gaz inert (90%); alături de ciclohexanonă rezultă şi acid adipic.
c) Hidrogenarea catalitică a fenolului decurge după reacţia :



şi se poate realiza în fază lichidă (mai avantajos) sau în fază de vapori. În ambele cazuri catalizatorii sînt pe bază de paladiu, platină, nichel, iridiu sau rubidiu. Randamentele şi purităţile sînt foarte bune iar conversia fenolului este practic totală. Alte reacţii din care rezultă c.: descompunerea termică a sărurilor acidului pimelic sau a anhidridei pimelice; reacţia nitrociclohexanului cu Zn/acid acetic sau $KMnO_4$; conversia electrochimică a fenolului sau decarboxilarea acidului ciclohexanon-carboxilic. Anumite cantităţi de c. rezultă la distilarea uscată a lemnului.

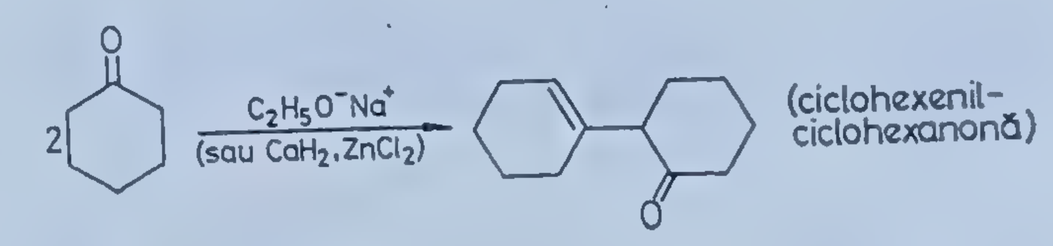
Proprietăţi fizice. Lichid incolor, cu miros asemănător mentei şi acetonei; masa mol. 98,14; p.t. = — 47°C; p.f. = = 158,7°C; d_4^{20} = 0,9478 g/ml; d_4^{25} = 0,9421; n_D^{15} = 1,4520; n_D^{20} = 1,4507; căld. spec. = 1,81 J/g (15 — 18°C); căld. de topire = 1,50 kJ/mol; căld. de vaporizare = 44,88 kJ/mol; viscozitatea = 2,2 cP (25°C); punct de inflamabilitate (vas deschis) = 54°C; tensiune superficială = 34,50 mN/m (20°C); solubilitate în apă = 15 g/100 g apă (10°C); 5 g/100 g apă la 30°C; solubilitatea apei în ciclohexanonă = 9,5 g/100 g (20°C); miscibilă total cu mulţi compuşi organici ca : metanol, etanol, benzen, eter etilic, xilen, acetat de amil, precum şi cu acetat de celuloză, răşini vinilice, grăsimi, latexuri, uleiuri, vopsele etc.; azeotropul cu apa are 44% ciclohexanonă şi p.f. = 96,6°C; constanta dielectrică = 18,2 (20°C); dipolmomentul $\mu \times 10^{18}$ = 2,75 (solvent benzen, hexan şi CCl_4); frecventa grupei carbonil în spectrul IR = 1715 cm^{-1}; maximul de absorbţie în spectrul UV : 285 (ε = 14, tranziţia $n \rightarrow \pi^*$); semnale ^{1}H-RMN : δ = 2,22 (H_α) şi 1,8 ppm ($H_{\beta,\gamma}$); semnale ^{13}C-RMN : δ = 208,8 (C-carbonilic), 40,7 (C—α), 26,8 (C—β) şi 24,1 ppm (C—γ).

Proprietăţi chimice. C. prezintă majoritatea reacţiilor caracteristice ale cetonelor :
a) reacţii uzuale ale grupei C=O : cu hidroxilamina (formînd oximă), cu fenilhidrazina (formînd fenilhidrazonă), cu acidul cianhidric (formînd cianhidrină), cu bisulfitul de sodiu (formînd combinaţia bisulfitică), cu compuşii organo-magneziени (formînd alcooli terţiari) ş.a.
b) reacţii de condensare caracteristice cetonelor cu grupe α-metilenice, de exemplu :



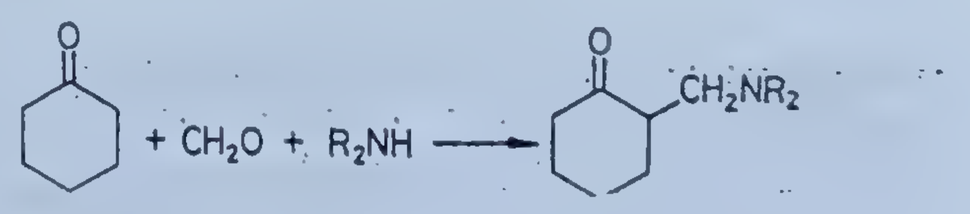
(ciclohexiliden-ciclohexanonă) (dibenziliden-ciclohexanonă)

sau

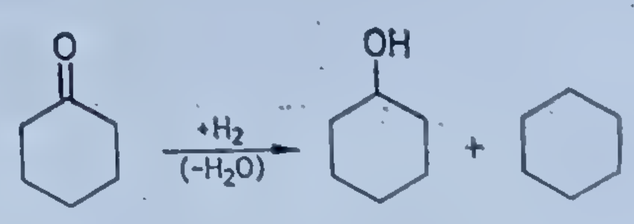


(ciclohexenil-ciclohexanonă)

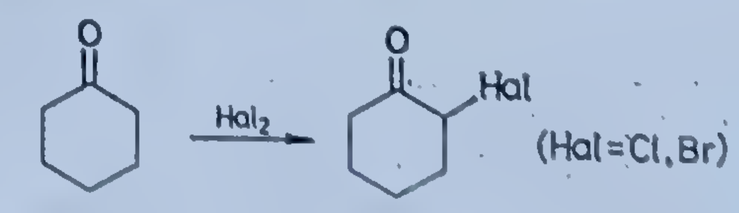
sau reacţie Mannich :



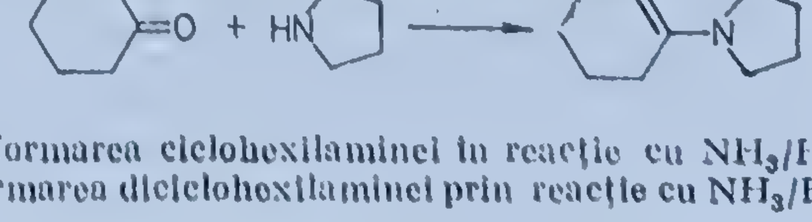
c) alte reacţii :
— hidrogenarea, producînd un amestec de ciclohexanol şi ciclohexan :



— halogenarea prin substituţie :

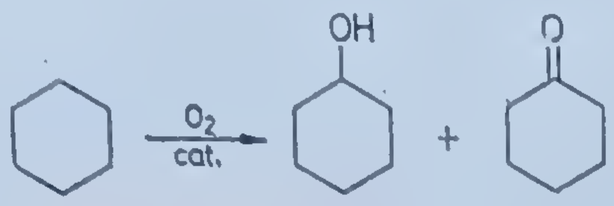


— oxidarea cu acid azotic, apă oxigenată sau ozon la acid adipic (v. *Adipic, acid ~*);
— formarea de enamine prin condensare cu amine secundare :



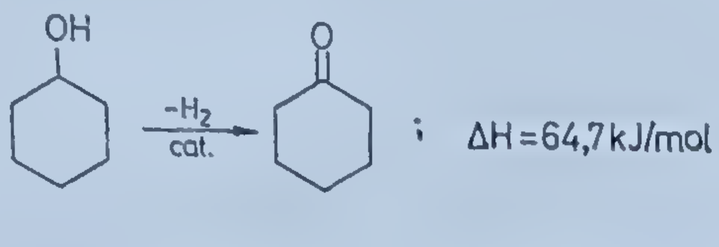
formarea ciclohexilaminei în reacţie cu NH_3/H_2 şi Ni, sau formarea diciclohexilaminei prin reacţie cu NH_3/H_2 şi Pt;

a) Oxidarea catalitică (folosind naftenați sau stearat de cobalt) cu aer a ciclohexanului în fază lichidă decurge după reacția :



și produce un amestec de ciclohexanol și c. (cca 1 : 1) care se separă prin distilare. Ciclohexanolul format se poate transforma la rîndul său în ciclohexanonă (v. reacția b).

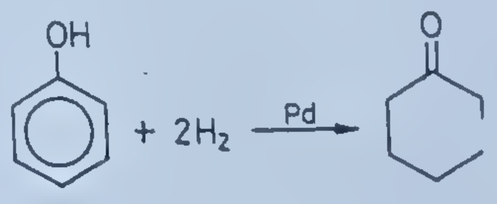
b) Dehidrogenarea catalitică a ciclohexanolului are loc conform ecuației :



; $\Delta H = 64{,}7$ kJ/mol

și decurge cu randamente mari la presiunea atmosferică, la 400—450°C în prezența unor catalizatori de Cu, Zn metalic sau cromat de cupru, sulfură de zinc ș.a. Oxidarea ciclohexanolului se poate realiza și electrochimic sau la 10 atm și temperaturi ridicate; cu un amestec gazos format din oxigen (10%) și gaz inert (90%); alături de ciclohexanonă rezultă și acid adipic.

c) Hidrogenarea catalitică a fenolului decurge după reacția :



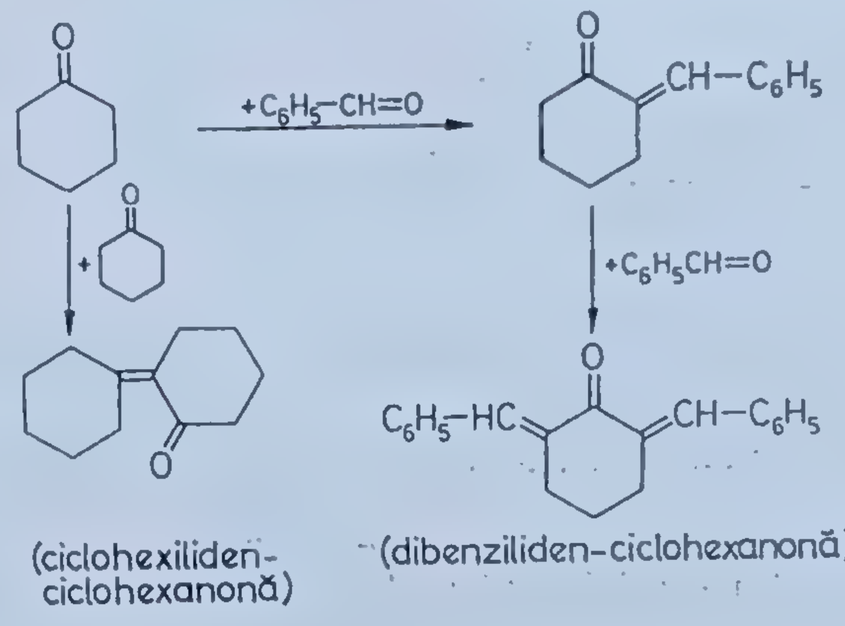
și se poate realiza în fază lichidă (mai avantajos) sau în fază de vapori. În ambele cazuri catalizatorii sînt pe bază de paladiu, platină, nichel, iridiu sau rubidiu. Randamentele și purităților sînt foarte bune iar conversia fenolului este practic totală. Alte reacții din care rezultă c.: descompunerea termică a sărurilor acidului pimelic sau a anhidridei pimelice; reacția nitrociclohexanului cu Zn/acid acetic sau $KMnO_4$; conversia electrochimică a fenolului sau decarboxilarea acidului ciclohexanon-carboxilic. Anumite cantități de c. rezultă la distilarea uscată a lemnului.

Proprietăți fizice. Lichid incolor, cu miros asemănător mentei și acetonei; masa mol. 98,14; p.t. = — 47°C; p.f. = = 158,7°C; $d_4^{20} = 0{,}9478$ g/ml; $d_4^{25} = 0{,}9421$; $n_D^{15} = 1{,}4520$; $n_D^{20} = 1{,}4507$; căld. spec. = 1,81 J/g (15 — 18°C); căld. de topire = 1,50 kJ/mol; căld. de vaporizare = 44,88 kJ/mol; viscozitatea = 2,2 cP (25°C); punct de inflamabilitate (vas deschis) = 54°C; tensiune superficială = 34,50 mN/m (20°C); solubilitate în apă = 15 g/100 g apă (10°C); 5 g/100 g apă la 30°C; solubilitatea apei în ciclohexanonă = 9,5 g/100 g (20°C); miscibilă total cu mulți compuși organici ca : metanol, etanol, benzen, eter etilic, xileni, acetat de amil, precum și cu acetat de celuloză, rășini vinilice, grăsimi, latexuri, uleiuri, vopsele etc.; azeotropul cu apa are 44% ciclohexanonă și p.f. = 96,6°C; constanta dielectrică = 18,2 (20°C); dipolmomentul $\mu \times 10^{18} = 2{,}75$ (solvent benzen, hexan și CCl_4); frecvența grupei carbonil în spectrul IR = 1715 cm^{-1}; maximul de absorbție în spectrul UV : 285 ($\varepsilon = 14$, tranziția $n \rightarrow \pi^*$); semnale ^{1}H-RMN : $\delta = 2{,}22$ (H_α) și 1,8 ppm ($H_{\beta,\gamma}$); semnale ^{13}C-RMN : $\delta = 208{,}8$ (C-carbonilic), 40,7 (C—α), 26,8 (C—β) și 24,1 ppm (C—γ).

Proprietăți chimice. C. prezintă majoritatea reacțiilor caracteristice ale cetonelor :

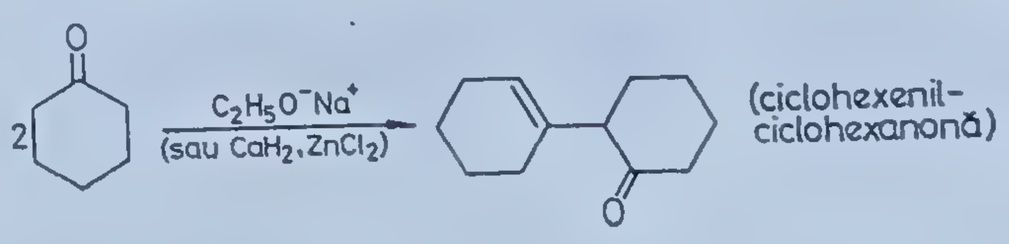
a) reacții uzuale ale grupei C=O : cu hidroxilamina (formînd oximă), cu fenilhidrazina (formînd fenilhidrazonă), cu acidul cianhidric (formînd cianhidrină), cu bisulfitul de sodiu (formînd combinația bisulfitică), cu compușii organo-magneziени (formînd alcooli terțiari) ș.a.

b) reacții de condensare caracteristice cetonelor cu grupe α-metilenice, de exemplu :



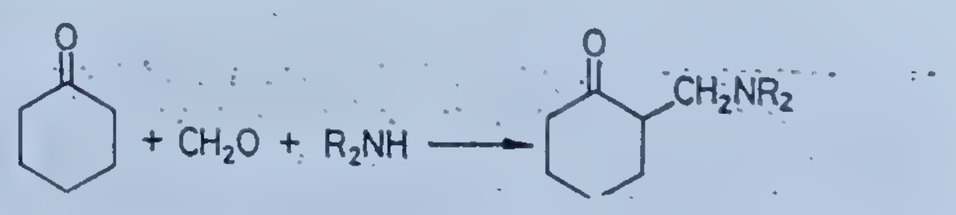
(ciclohexiliden-ciclohexanonă) (dibenziliden-ciclohexanonă)

sau



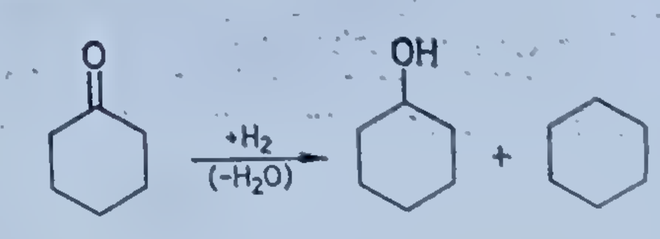
(ciclohexenil-ciclohexanonă)

sau reacție Mannich :

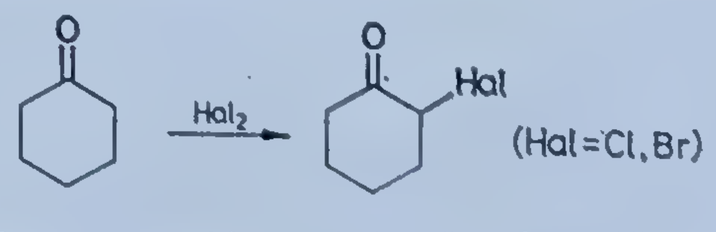


c) alte reacții :

— hidrogenarea, producînd un amestec de ciclohexanol și ciclohexan :



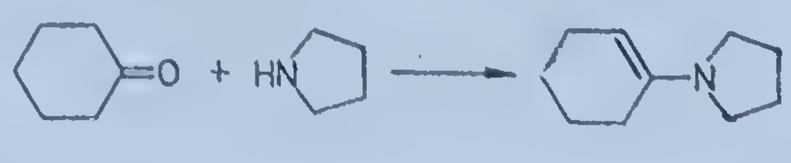
— halogenarea prin substituție :



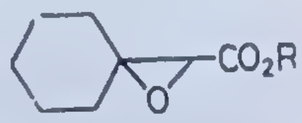
(Hal=Cl, Br)

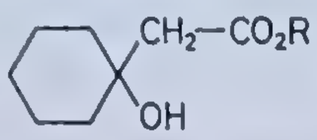
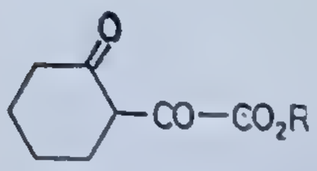
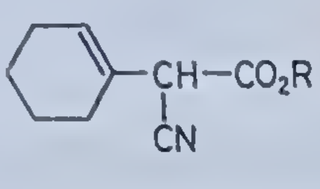
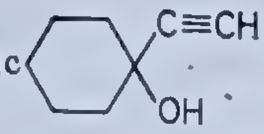
— oxidarea cu acid azotic, apă oxigenată sau ozon la acid adipic (v. *Adipic, acid* ~) ;

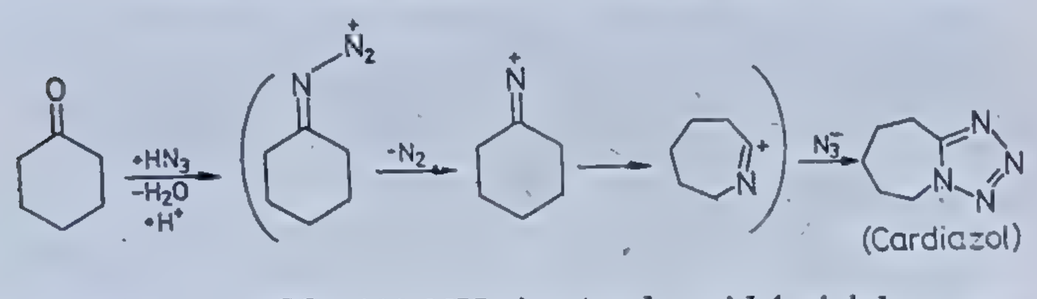
— formarea de enamine prin condensare cu amine secundare :



— formarea ciclohexilaminei în reacție cu NH_3/H_2 și Ni, sau formarea diciclohexilaminei prin reacție cu NH_3/H_2 și Pt ;

— formarea de esteri glicidici de tipul 

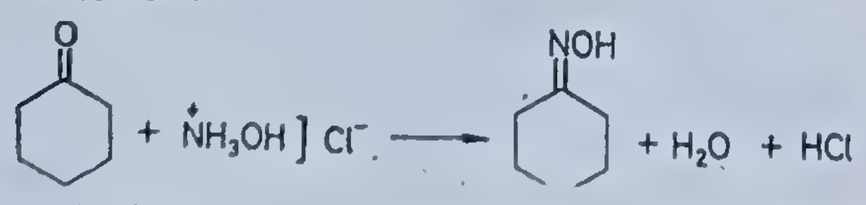
în reacția cu esteri ai acidului cloroacetic (reacție Darzens); reacția cu esterii acizilor α-halogenați în prezența zincului sau al magneziului, conducînd la  (reacție Reformatsky); reacția cu ester oxalic, conducînd la  reacția cu acid (ester) cianoacetic, formînd  ; reacția cu *o*-aminobenzaldehidă formînd acridin-1,2,3,4,-tetraaldehidă; reacția cu acetilena, conducînd la alcoolul acetilenic  , al cărui uretan (Valmid") este un medicament sedativ și hipnotic; reacția cu acidul azothidric formînd pentametilentetrazolul (Pentetrazol, Cardiazol), medicament al sistemului nervos central;



(Cardiazol)

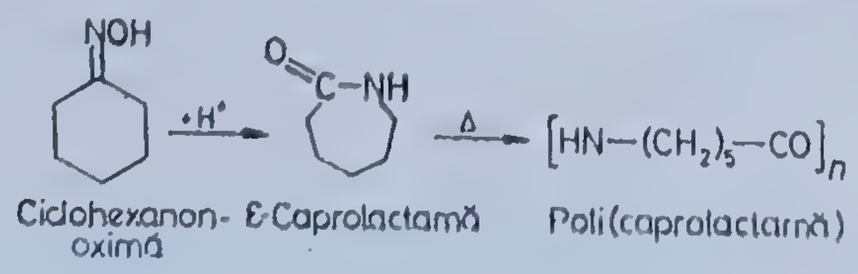
carbonatarea cu CO_2 și $NaNH_2$, în eter, la acid 1-ciclohexanon-2-carboxilic; condensarea cu anilină la anilul corespunzător; lărgirea de ciclu la cicloheptanonă, prin reacție cu diazometan; metilarea la carbonul vecin cu grupa carbonil la tratarea cu iodură de metil și amidură de sodiu; oxidarea cu peracizi conducînd la ε-caprolactonă (reacție Baeyer-Villiger); formarea acetatului enolului **c.** la tratarea acesteia cu anhidridă acetică și acetat de sodiu, sau cu cetenă.

Analize. **C.** se poate caracteriza prin derivații săi solizi: oxime p.t. = 90,5°C; semicarbazona p.t. = 167°C; nitrofenilhidrazona p.t. = 146°C. Reacția cu hidroxilamina (clorhidrat) se utilizează și pentru dozare cantitativă, iar acidul clorhidric rezultat se titrează:



C. se poate doza și prin cromatografie de gaze (coloană de Carbowax pe Chromosorb).

Întrebuințări. Cele mai importante întrebuințări ale ciclohexanonei sînt legate de transformările ei în caprolactamă (apoi policaprolactamă, relon) și acid adipic (apoi în nylon). În primul caz, oxima **c.** se transpune în prezență de H_2SO_4 a ε-caprolactamă (*transpoziția Beckmann*), apoi se transformă cu promotori (metanol) în policaprolactamă:



Pentru transformare în acid adipic, **c.** se oxidează cu acid azotic. În afară de aceste utilizări, **c.** se mai folosește ca solvent și diluant *(thinner)* pentru lacuri, rășini, polimeri; este un bun solvent pentru insecticide; se utilizează și în industria textilă, în procese de mercerizare.

Toxicitate. **C.** este un compus slab toxic. Concentrația maximă admisibilă este 50 ppm; prin inhalație produce un efect narcotic. Vaporii de **c.** irită mucoasele, iar **c.** lichidă poate produce o iritare a pielii.

CICLON, recipient prin a cărui construcție (dispunerea racordurilor, amenajări interioare) un curent de fluid capătă o mișcare elicoidală, de vîrtej, generînd forțe centrifuge. Cîmpul de forțe centrifugal poate avea intensități diferite, în funcție de condițiile de operare ale **c.**

Fenomene ca, de exemplu, sedimentarea sistemelor disperse, care, în mod obișnuit, au loc cu viteză redusă în cîmp gravitațional, sînt semnificativ accelerate de existența forțelor centrifuge (v. și *Centrifugare*). Folosirea **c.** pentru crearea acestor forțe prezintă avantajul unei construcții simple, staționare, fără piese în mișcare.

Primele **c.** au apărut în practica industrială la sfîrșitul secolului trecut, fiind folosite pentru colectarea particulelor solide (a prafului) din gaze, domeniu în care și astăzi **c.** își găsesc cele mai largi utilizări. În funcție de operațiile unitare pentru care sînt întrebuințate, **c.** pot fi clasificate în următoarele categorii:

aparate de separare a sistemelor disperse. Curenți de gaze sau lichide ce conțin particule solide sau picături sînt introduse în **c.** unde faza continuă este parțial purificată prin reținerea unei fracțiuni din faza dispersă;

concentratoare. Este cazul, de exemplu, al hidrocicloanelor din care se obține o fază lichidă limpezită și un nămol care poate fi prelucrat în continuare;

aparate pentru sortarea materialelor granulare polidisperse. Datorită posibilității de a controla dimensiunea minimă a particulelor reținute în **c.**, acesta poate fi folosit, eventual, în instalații ce cuprind sortatoare de construcție mai elaborată, pentru fracționarea granulometrică a sistemelor solide polidisperse.

aparate care funcționează pe principiul **c.**, folosite pentru operații de transfer de masă, căldură și desfășurarea unor reacții chimice.

Deși mișcarea turbionară a fluidelor în **c.** este o caracteristică generală a acestor aparate, în funcție de modul de alimentare și evacuare a fazelor, **c.** pot fi:

c. cu admisie tangențială și evacuare axială a sedimentului (fig. 1, *a*);

c. cu admisie tangențială și evacuare periferică a fazei solide colectate (fig. 1, *b*);

c. cu admisie și evacuare axiale (fig. 1, *c*);

c. cu admisie axială și descărcare periferică (fig. 1, *d*).

Principiul ciclonului. Într-un aparat ca cel reprezentat în fig. 2, curent folosit pentru purificarea gazelor, fluidul intră printr-un racord tangențial. Geometria recipientului imprimă fluidului alimentat o mișcare elicoidală descendentă. În porțiunea inferioară tronconică, diametrul acestui vîrtej scade. Mișcarea fluidului continuă să fie elicoidală, dar în sens ascendent. Cele două vîrtejuri, descendent și ascendent, sînt coaxiale și de diametre diferite. Pe traiectoria descendentă, forțele centrifuge acționează asupra particulelor disperse care sînt aruncate spre peretele **c.**, cad și se colectează în partea inferioară a aparatului, de unde sînt descărcate. Curentul de fluid, purificat, părăsește **c.** prin tubul central prevăzut la partea superioară. Variația presiunii în **c.** rezultă dintr-un bilanț energetic. Ecuația lui Bernoulli, curent folosită în acest scop de problemele de dinamica fluidelor, nu este suficientă deoarece în cazul traiectoriilor curbe, forțele centrifuge crescînd cu distanța de la axul de rotație, trebuie să aibă loc o variație de presiune și pe secțiune transversală a curentului de fluid, care să echilibreze aceste forțe. Cu

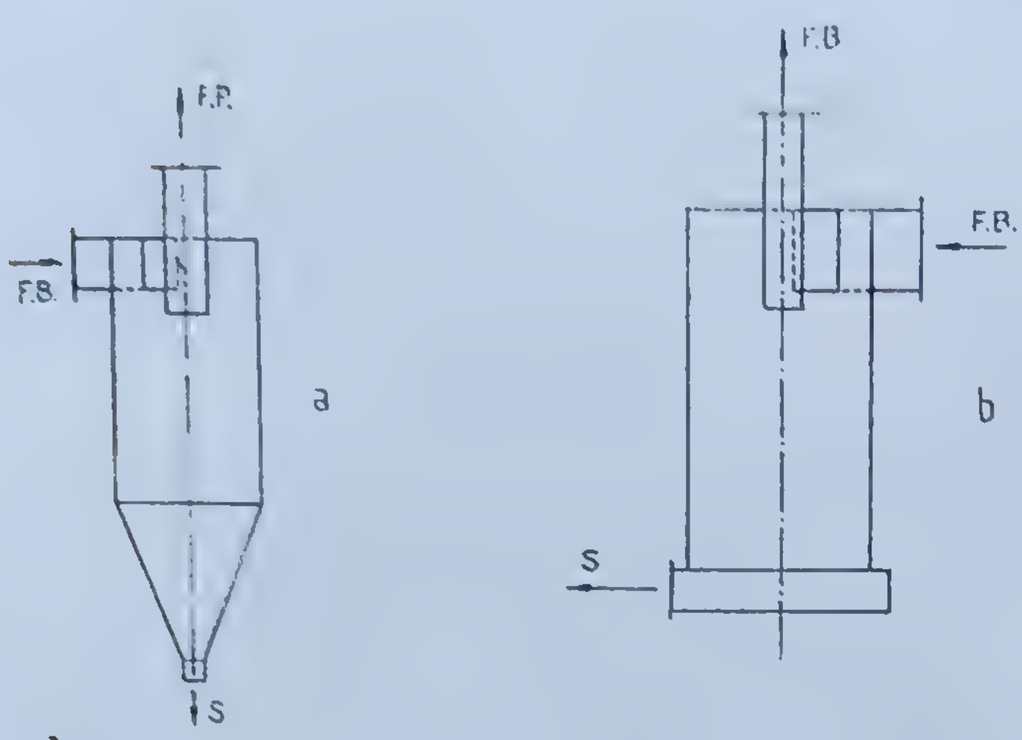


Fig. 1. Tipuri de cicloane :
a — cu admisie tangențială și evacuare axială ; *b* — cu admisie tangențială și evacuare periferică a solidului ; *c* — cu admisie și evacuare axiale ; *d* — cu admisie axială și evacuare periferică a solidului. F.B. — fluid brut ; F.P. — fluid purificat ; S — sediment.

notațiile din fig. 1 și fig. 2, expresia diferenței de presiune între intrarea și ieșirea dintr-un c. este :

$$\Delta p = p_i - p_e = \frac{\rho u_i^2}{2}\left[\left(\frac{r_i}{r_e}\right)^2 - 1\right] \qquad (1)$$

Această relație a fost dedusă simplificînd situația reală în sensul considerării unor traiectorii circulare și nu spirale. Sînt neglijate, de asemenea, pierderile de presiune datorate frecărilor. Viteza și distanța la axul de rotație variază după legea :

$$u_i r_i = u_e r_e = \text{const} \qquad (2)$$

Pierderea de presiune dedusă (relația (1)) se va lua în calcul pentru stabilirea energiei de pompare prin instalația în care este încadrat c. Energia de presiune conținută în curentul de fluid alimentat se regăsește în energia de rotație a fluidului ce părăsește c. tot sub formă de vîrtej. Ea se pierde, de obicei.
Valori reduse ale distanței medii, r_i, față de axul cilindrului pentru particulele de fluid ce intră în c., înseamnă accelerații centrifuge mari și deci posibilități mai bune de colectare a fazei disperse. Viteza de sedimentare în cîmp centrifugal crește cu pătratul vitezei gazului și cu scăderea razei de rotație

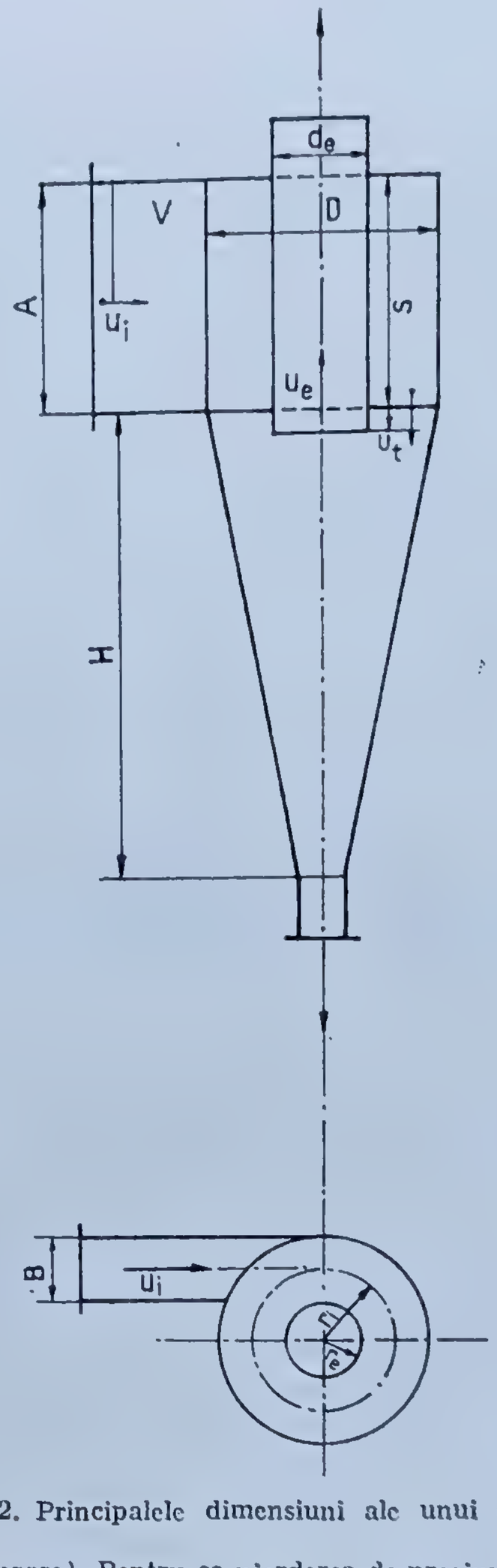


Fig. 2. Principalele dimensiuni ale unui ciclon.

(v. *Centrifugare*). Pentru ca pierderea de presiune să fie cît mai mică este necesar ca și viteza gazului să fie redusă. Compromisul între aceste tendințe se realizează pe c. de mici dimensiuni, care, montate în paralel, înlocuiesc un singur c. de dimensiuni mari. Debitul de fluid este astfel divizat pe numărul de c. Profilele de viteză și de presiune de-a lungul razei aparatului sînt redate în fig. 3. Relația (1) conține o singularitate în punctul $r = 0$, Δp devenind teoretic infinită. Practic însă, fenomenele din axul de rotație diferă calitativ de cele din restul mișcării turbionare (de exemplu, axul unui vîrtej lichid este plin cu aer sau vapori și se rotește asemenea unui corp solid, cu viteză unghiulară constantă, $u/r = \text{const}$). Particulele disperse antrenate de curentul de fluid vor urma, sub acțiunea forțelor centrifuge și gravitaționale o traiectorie spirală. Pentru fluid, traiectoria se deduce pentru condițiile de funcționare staționară cînd, prin orice suprafață cilindrică de rază r, delimitată în fluid, coaxială cu corpul c., circulă același debit, deci produsul :

$$2\pi r u_r h = \text{const} \qquad (3)$$

ceea ce implică :

$$r \cdot u_r = \text{const} \tag{4}$$

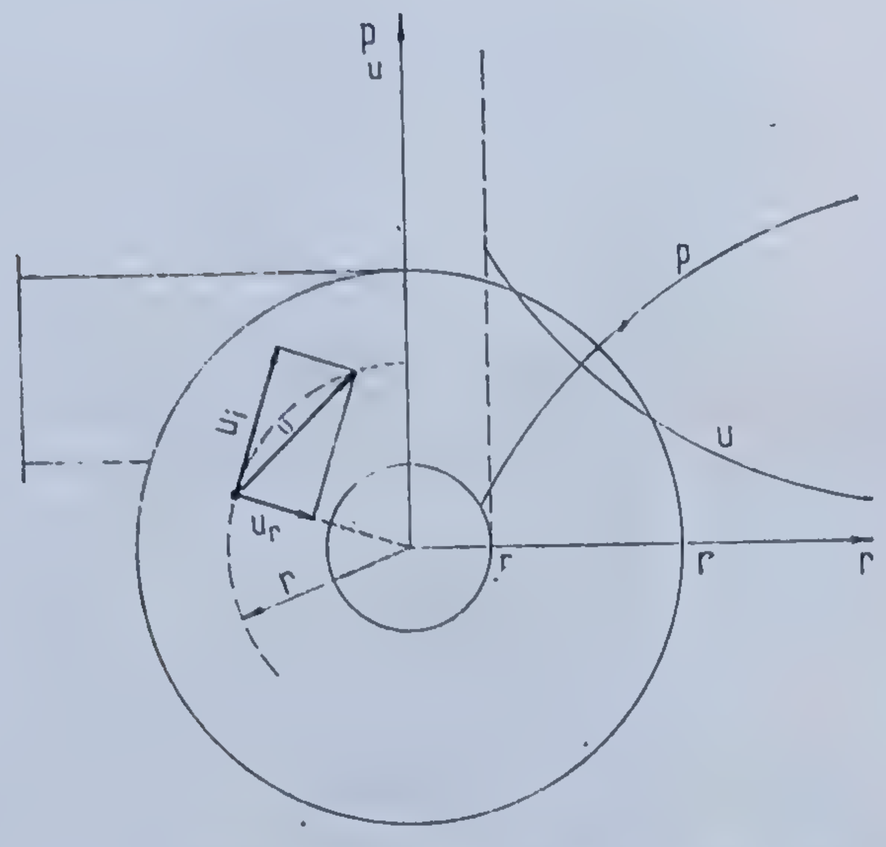


Fig. 3. Profile de viteze şi presiune în ciclon.

unde u_r este componenta radială a vitezei, care determină curgerea prin suprafaţa cilindrică considerată, de înălţime h. Combinînd relaţiile (2) şi (4) se obţine :

$$u_r/u = \text{const} \tag{5}$$

care corespunde unei spirale logaritmice.

Diametrul minim al particulelor care se depun în totalitate în c. se poate evalua cu relaţia Rosin-Rammler-Intelmann :

$$d_{min,\,100\%} = \sqrt{\frac{9\eta_f B}{\pi n u_i (\rho_p - \rho_f)}} \tag{6}$$

n, în general, superior lui 1,5, fiind numărul de spirale pe care fluidul îl face în aparat. Încercarea de a prevedea performanţele c. cu relaţia (6) duce la erori atît pentru particulele de dimensiuni mari cît şi pentru cele foarte fine. S-a propus ca măsură a performanţei c. diametrul celor mai mici particule care sînt colectate în proporţie de 50% (procente gravimetrice) :

$$d_{sep,\,50\%} = \sqrt{\frac{9\eta_f B}{2\pi n u_i (\rho_p - \rho_f)}} \tag{7}$$

Eficacitatea de colectare este o caracteristică mai cuprinzătoare a c. Distribuţia fazei disperse transversal pe direcţia de curgere permite şi depunerea unor particule mai fine decît cele calculate cu relaţiile (6) şi (7), dacă aceste particule sînt suficient de aproape de peretele recipientului. Pentru o anumită dimensiune de particule, eficacitatea de colectare se defineşte ca raportul dintre numărul de particule reţinute şi numărul total de particule de aceeaşi dimensiune. Raportul acestor numere poate fi înlocuit cu greutatea particulelor reţinute divizată prin greutatea totală a particulelor de dimensiunea respectivă. În cazul sistemelor polidisperse se definesc fracţiuni granulometrice. Pentru fiecare fracţiune (conţinînd particule solide cu dimensiuni limitate atît inferior, cît şi superior) se poate defini o eficacitate de colectare, raportul între greutatea particulelor, cu dimensiuni încadrate între limitele fracţiunii, care au fost reţinute în c. şi greutatea totală a fracţiunii granulometrice respective. Eficacitatea de colectare se poate exprima în fracţiuni de unitate sau procentual. Pentru aprecierea şi compararea c. se evaluează o *eficacitate globală de colectare*. Calculul acestei mărimi necesită o analiză granulometrică a fazei disperse şi o curbă caracteristică tipului constructiv de c. (fig. 4), obţinută experimental. După cum rezultă din această curbă, eficacitatea de colectare creşte cu diametrul particulelor. Curba trece prin punctul care corespunde unei eficacităţi de 50% pentru diametrul dat de relaţia (7). Tabelul 1 sugerează modul de obţinere a eficacităţii globale de colectare. Coloanele *1* şi *2* reprezintă analiza granulometrică a fazei disperse. Coloana *3* este semisuma dimensiunilor extreme ale fiecărei fracţiuni. Pentru fiecare număr din această schemă, fig. 4

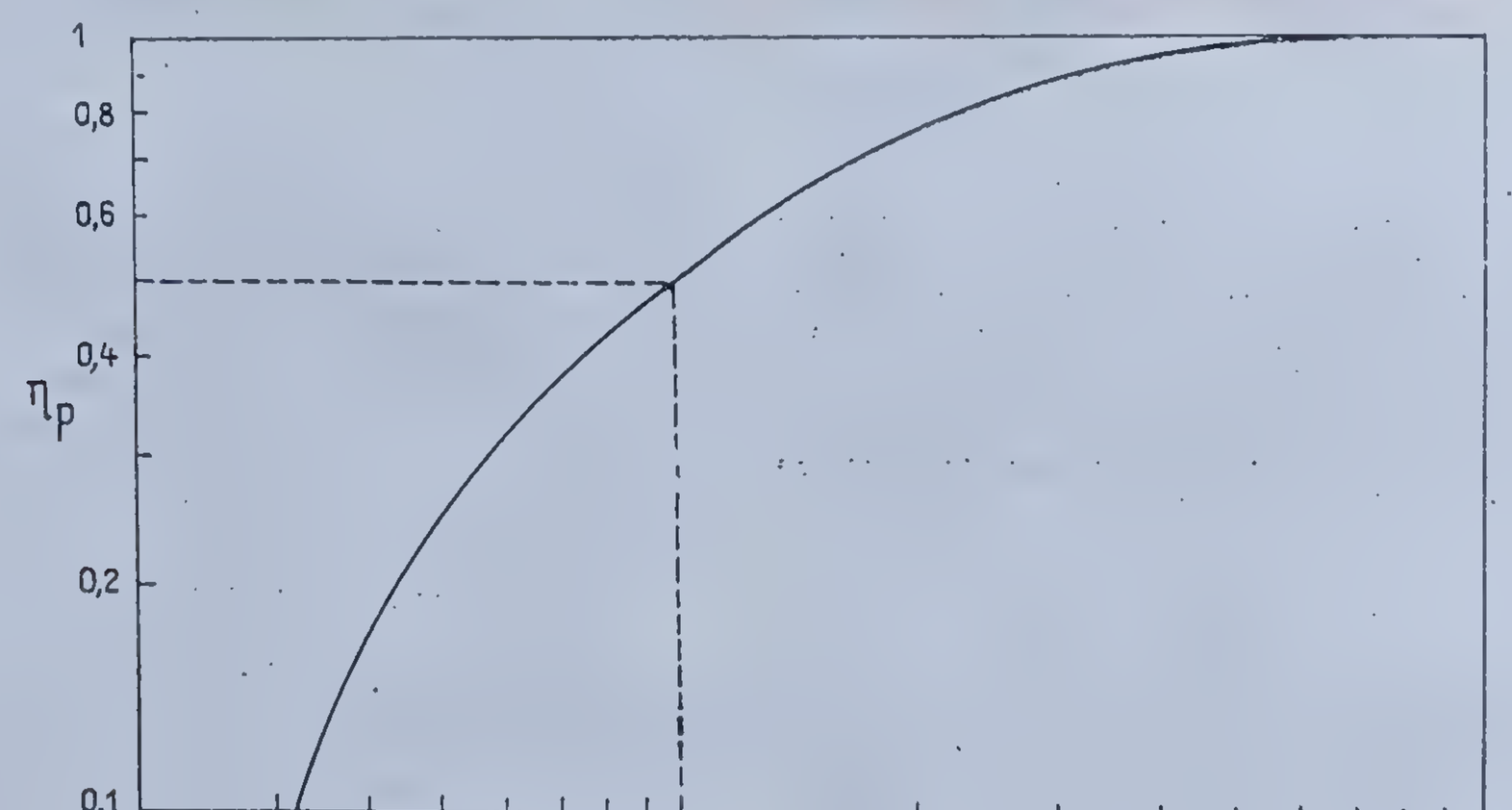


Fig. 4. Curba caracteristică a unui ciclon. Variaţia eficacităţii de colectare cu dimensiunea particulelor, d_p.

Tabelul 1

Eficacitatea globală de colectare

Dimensiunile particulelor μ	Procente gravimetrice ale fracției granulometrice, %	Diametrul mediu al fracțiunii μ	Eficacitatea de colectare ce corespunde diametrului mediu (fig. 4)	Fracțiunea din faza dipersă colectată %
0—2,5	10	1,25	33	3,3
2,5—5	10	3,75	65	6,5
5—7,5	6	6,25	78,5	4,71
7,5—10	4	8,75	85,3	3,41
10—20	8	15	90	7,2
20—30	7	25	93	6,51
30—40	10	35	95	9,5
40—60	10	45	96	9,6
60—75	15	67,5	96,3	14,44
75—100	10	87,5	98,3	9,83
100—150	10	125	99,8	9,98

Eficacitatea globală de colectare $\eta = 84{,}98\,\%$

furnizează o eficacitate de colectare care este trecută în coloana *4*. Produsul cifrelor coloanelor *2* și *4* se trece în coloana *5*. Însumarea datelor din această coloană conduce la valoarea eficacității globale de colectare. În mod obișnuit, acest parametru este de ordinul 70 — 80 %, dar sînt și c. cu eficacități de 99 %. Abateri ale eficacității constatate practic față de valorile calculate se datoresc :

— încărcărilor mari de fază dispersă. În aceste situații, separarea are loc în două trepte. Cantitatea de praf care depășește o valoare limită a încărcării cu solid a curentului de gaz se separă sub forma unei dîre (vine) fără a urma o lege strictă pentru dimensiunile particulelor separate. Restul de solid urmează mecanismul descris anterior.

— simplificărilor făcute în modelul fizic și matematic al c. Tratări matematice mai dezvoltate ale fenomenelor din c. sînt stimulate pe de o parte de necesitatea de a prevedea performanțele aparatelor încă în faza de proiectare, iar pe de altă parte de dificultățile de transpunere la scară a instalațiilor existente. Punînd în evidență următoarele trei zone ale c. : intrarea fluidului încărcat cu fază dispersă, traiectoria descendentă (pe parcursul căreia are loc în principal sedimentarea) și traiectoria ascendentă și evacuarea fluidului, un model detaliat va include : geometria aparatului ; contribuția turbulenței care modifică performanțele c., în special, în domeniul particulelor fine ; nivelul de amestecare a fluidului în cele trei zone (deși prezent, nu este perfect) ; existența, ca urmare a ipotezelor *2* și *3*, a unei distribuții a duratelor de staționare a particulelor de fluid în c. ; posibilitatea transferului de particule disperse dintr-o zonă în alta, existența curgerii cu scurtcircuit (particulele pot părăsi c. de îndată ce au intrat, ocolind zona de sedimentare).

Studii experimentale și teoretice au condus la cîteva concluzii aplicabile în construcția și operarea c. :

1. nivelul inferior al racordului de evacuare să fie situat sub nivelul inferior al celui de alimentare, pentru a micșora debitul de fluid care scurtcircuitează c. ;

2. racorduri înguste de intrare conduc la creșterea eficacității de colectare, dar și la eroziunea accentuată a pereților aparatului ;

3. nu există limite constructive sau de operare pentru dimensiunea minimă a particulelor ce se depun, decît în privința căderii de presiune pe aparat. Acest parametru limitativ (în esență, o limită economică) nu poate fi calculat aprioric. Valoarea pierderii de presiune scade, în general, cu creșterea conținutului de fază dispersă. O explicație probabilă este că particulele distrug, la impactul cu peretele c., stratul limită format în procesul de curgere, micșorînd astfel frecările ;

4. netezimea pereților aparatului îi îmbunătățește eficacitatea de colectare, reducînd turbulența și permițînd sedimentarea particulelor de dimensiuni mici ;

5. evazările de la conducta de alimentare cu fluid (de obicei cilindrică) la racordul de intrare în c. (de obicei, rectangular) să nu depășească 15° pentru evitarea unor căderi de presiune suplimentare ;

6. eficacitatea de colectare a materialului dispers trece printr-un maxim atunci cînd viteza de intrare a fluidului crește.

Date pentru geometria c. și valori uzuale ale parametrilor de operare sînt prezentate în tabelul 2.

Tipuri de cicloane.

C. *separatoare* sînt cele mai răspîndite în practica industrială. Reținerea particulelor solide din gaze sau lichide poate servi purificării fluidelor înainte de a fi evacuate în atmosferă diminuîndu-se astfel pericolul contaminării cu substanțe toxice sau corosive, cît și al recuperării, odată cu faza solidă, a unor materiale valoroase, energointensive. Este cazul c. din industria materialelor de construcție, din instalațiile de măcinare și de transport pneumatic ale solidelor. În ultimul timp, folosirea turbinelor cu gaze în instalații de forță sau energetice care funcționează cu cărbuni inferiori a făcut necesară instalarea de c. pe traseul gazelor fierbinți, înaintea detentei. La vitezele foarte mari de rotație ale acestor utilaje, praful sau picăturile din gaze ar dăuna paletelor turbinelor. Cele patru tipuri de c. reprezentate în fig. 1 sînt folosite pentru purificarea gazelor. Spre deosebire de aparatele din fig. 1, *a*, *b*, *c*, în c. schițat în fig. 1, *d*, fluidul nu-și schimbă direcția generală de deplasare. Aceasta are ca urmare o micșorare a pierderilor de presiune, dar și o reducere a eficacității de colectare, ca urmare a debitului mare de fluid care poate scurtcircuita zona de sedimentare. Mișcarea de vîrtej apare fie ca urmare a dispunerii tangențiale a racordului de alimentare (la aparatele din fig. 1, *a*, *b*), fie ca urmare a unor amenajări interioare ale c. Acestea constau în șicane, deflectoare, carcase cu palete curbate ce imprimă fluidului traiectoria turbionară (fig. 1, *c*, *d*). Evacuarea fazei disperse colectate se poate face în mod continuu sau discontinuu, folosind efectul gravitației sau transportul pneumatic. Aparatele pot fi prevăzute cu clapete la partea inferioară, comandate manual sau automat. Folosind o parte din gazele circulate prin c. (purjă), solidul poate fi transportat pneumatic spre un recipient adiacent. Pe acest principiu funcționează aparatele

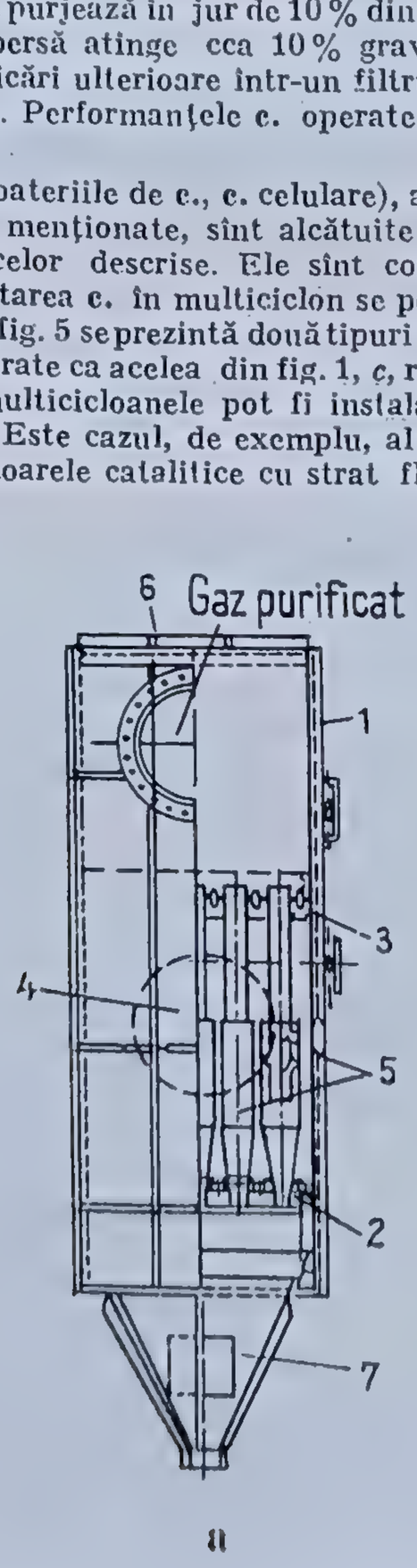
Tabelul 2

Dimensiuni și parametri uzuali de operare a ciclonului

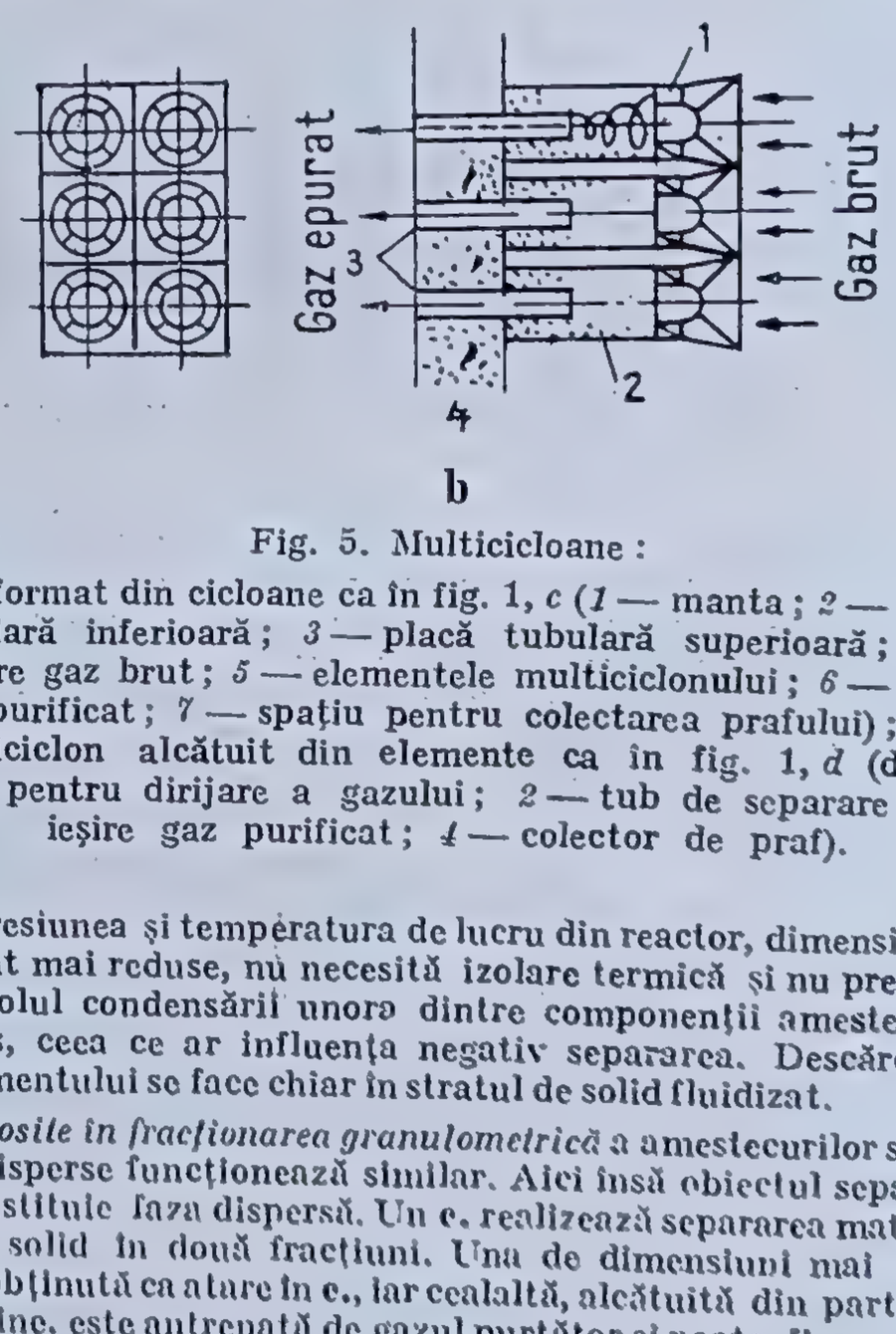
Nr. crt.	Simbol	Semnificația	U.M.	Domeniu de valori
1	u_i	viteza de intrare a gazului, $D_v/(AB)$	m/s	10—70; în medie, 15—20
2	u_f	viteza fictivă axială $4\,D_v/(\pi D^2)$	m/s	1—2, *c* pentru coloana cu admisie tangențială, 5 pentru cicloane cu admisie axială
3	u_e	viteza în racordul de ieșire	m/s	5—25
4	D	fig. 2	m	8,5 pentru cicloane cu admisie tangențială 0,5 pentru cicloane cu admisie axială
5	A	fig. 2	m	0,3—0,5 D
6	B	fig. 2	m	A/2
7	d_e	fig. 2	m	0,25 D
8	d_{min}	valori orientative pentru diametrul minim al particulelor sedimentate	microni	5—200
9	T_{max}	temperaturi maxime de operare	K	1200—1300
10	P	presiuni de operare	Pa	$\leqslant 5\cdot10^7$
11	Δp	căderi de presiuni	Pa	cca 400—1000

din fig. 1, *b*, *d*. Se purjează în jur de 10% din gaze. Conținutul său în fază dispersă atinge cca 10% gravimetric. El este supus unei purificări ulterioare într-un filtru cu saci sau în alt tip de aparat. Performanțele c. operate astfel pot crește cu 20 — 28%.

Multicicloanele (bateriile de c., c. celulare), ale căror avantaje au fost anterior menționate, sînt alcătuite dintr-un număr de c. de tipul celor descrise. Ele sînt construcții simple, compacte. Conectarea c. în multiciclon se poate face în serie sau în paralel. În fig. 5 se prezintă două tipuri de multicicloane, alcătuite din aparate ca acelea din fig. 1, *c*, respectiv fig. 1, *d*. Atît c., cît și multicicloanele pot fi instalate în interiorul altor recipiente. Este cazul, de exemplu, al multicicloanelor montate în reactoarele catalitice cu strat fluidizat. Operînd



a



b

Fig. 5. Multicicloane :
a — format din cicloane ca în fig. 1, *c* (*1* — manta; *2* — placă tubulară inferioară; *3* — placă tubulară superioară; *4* — intrare gaz brut; *5* — elementele multiciclonului; *6* — ieșire gaz purificat; *7* — spațiu pentru colectarea prafului); *b* — multiciclon alcătuit din elemente ca în fig. 1, *d* (dispozitiv pentru dirijare a gazului; *2* — tub de separare; *3* — ieșire gaz purificat; *4* — colector de praf).

la presiunea și temperatura de lucru din reactor, dimensiunile c. sînt mai reduse, nu necesită izolare termică și nu prezintă pericolul condensării unora dintre componenții amestecului gazos, ceea ce ar influența negativ separarea. Descărcarea sedimentului se face chiar în stratul de solid fluidizat.

C. *folosite în fracționarea granulometrică* a amestecurilor solide polidisperse funcționează similar. Aici însă obiectul separării îl constituie faza dispersă. Un c. realizează separarea materialului solid în două fracțiuni. Una de dimensiuni mai mari este obținută ca atare în c., iar cealaltă, alcătuită din particule mai fine, este antrenată de gazul purtător și poate fi separată în cursul unei operații suplimentare. Separatoarele pneumatice sînt de obicei conectate în serie cu un c. Din separator rezultă fracțiunea de granule mai mari, iar c. reține o parte din particulele mai fine, realizînd și purificarea gazului care reintră în circuit.

C. *folosite ca aparate de transfer termic, de masă și reacție* sînt întîlnite în operații de purificare umedă a gazelor (absorbție fizică sau însoțită de reacție chimică), în arderea combustibililor solizi granulați sau pulverulenți, în fabricarea cimentului etc. Aceste aparate folosesc caracteristicile de curgere a c. pentru realizarea unui contact interfazic cît mai bun. În

fig. 6 sînt prezentate două tipuri de contactoare gaz-lichid diferind prin modul de intrare și evacuare a fazelor. O parte din componenții gazului sînt reținuți prin absorbție în lichid. Dacă mediul din recipient este coroziv, avantajele unei asemenea construcții constau în simplitate, fiabilitate, absența dispozitivelor mobile de agitare. În industria cimentului au fost introduse în ultimii ani noi tehnologii ce recurg curent la c. Ele funcționează ca aparate de schimb termic și reacție chimică, realizînd faza de predecarbonatare a materiei prime, total sau parțial. Particulele de solid sînt suspendate în curentul de gaze fierbinți, ceea ce favorizează contactul interfazic. Folosirea unor instalații cu mai multe trepte (fig. 7) permite, împreună cu utilizarea unor combustibili inferiori, diminuarea solicitării termice în cuptoarele rotative și prelungirea duratei de funcționare a acestora (v. *Ciment*).

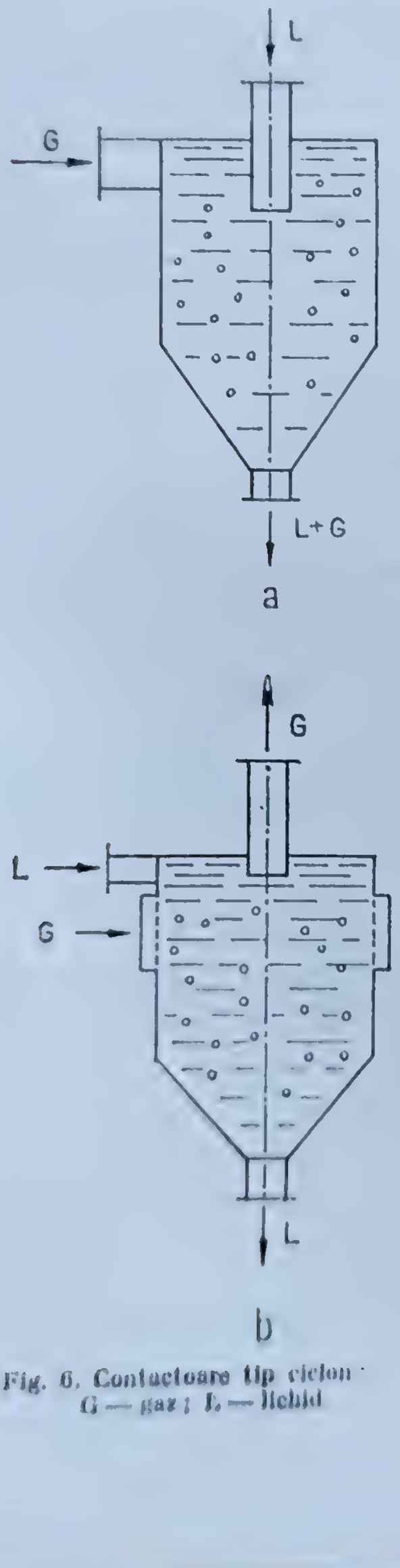


Fig. 6. Contactoare tip ciclon:
G — gaz; L — lichid

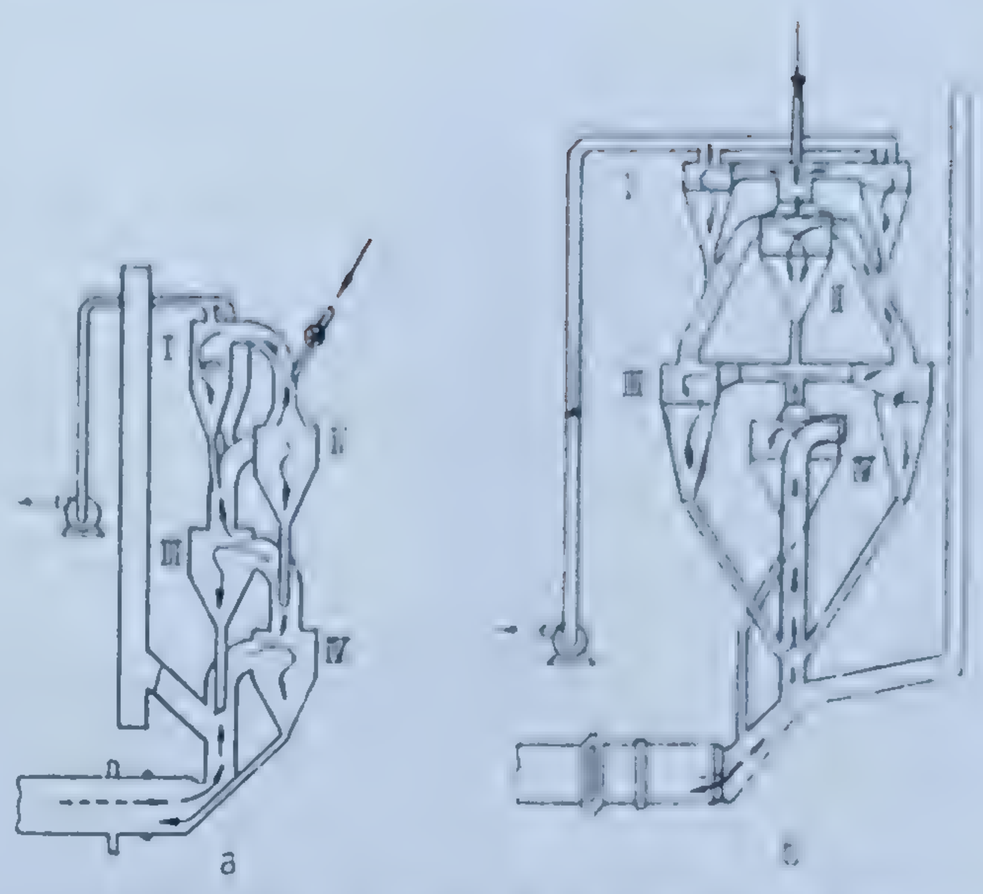


Fig. 7. Cicloane folosite în industria cimentului:
I, II,..., cicloane. *a* — instalație tip Humboldt; *b* — instalație tip Wedag.

Hidrocicloanele au fost folosite industrial începînd cu anul 1938 pentru limpezirea lichidelor și concentrarea suspensiilor. Nămolul conține fază solidă într-o proporție ce se reglează în funcție de debitul de lichid alimentat. Principiul de funcționare a hidrocicloanelor nu diferă de cel al c. pentru gaze. Avantajele lor constau în cheltuieli mici de investiție, dimensiuni reduse, siguranță în funcționare și productivitate mare. Principalele dezavantaje rezidă în pierderea mare de presiune și eroziunea importantă a pereților aparatelor de către suspensia care circulă cu viteză ridicată. Cîteva date constructive și caracteristici de operare ale hidrocicloanelor sînt grupate în tabelul 3.

Tabelul 3

Dimensiuni și parametri de funcționare pentru hidrocicloane

Caracteristica	Valoarea
Diametrul particulelor solide separate	2—200 μ
Debitul suspensiei	3—35 m^3/h
Suprapresiunea suspensiei la intrare	0,3—8 $\cdot 10^5$ Pa
Diametrul aparatului	0,075—0,6 m

Dificultăți de exploatare a c. apar, în principal, datorită aglomerării sedimentului și eroziunii pereților. Umiditatea crescută a gazelor alimentate și caracterul higroscopic al fazei solide colectate contribuie la depunerea pe pereții c. a unor mase aderente, care colmatează parțial spațiul de circulație a fluidului și dăunează performanțelor aparatului. Pentru a preveni acest neajuns, c. sînt prevăzute cu dispozitive de curățire sau cu lanțuri sau cabluri prinse de racordul central de evacuare. Ele sînt antrenate de curentul turbionar și lovesc pereții c., curățindu-i. O altă soluție constă în acoperirea pereților cu email sau cu diferite materiale plastice pe care solidul are o aderență scăzută. Eroziunea provocată de impactul particulelor solide pe pereții c. reduce durata de funcționare a aparatului. Cînd faza solidă conține un component valoros, particulele erodate impurifică sedimentul, crescînd cheltuielile de recuperare a acelui component. Se recurge la placarea utilajelor cu diverse materiale metalice,

fig. 6 sînt prezentate două tipuri de contactoare gaz-lichid diferind prin modul de intrare și evacuare a fazelor. O parte din componenții gazului sînt reținuți prin absorbție în lichid. Dacă mediul din recipient este corosiv, avantajele unei asemenea construcții constau în simplitate, fiabilitate, absența dispozitivelor mobile de agitare. În industria cimentului au fost introduse în ultimii ani noi tehnologii ce recurg curent la c. Ele funcționează ca aparate de schimb termic și reacție chimică, realizînd faza de predecarbonatare a materiei prime, total sau parțial. Particulele de solid sînt suspendate în curentul de gaze fierbinți, ceea ce favorizează contactul interfazic. Folosirea unor instalații cu mai multe trepte (fig. 7) permite, împreună cu utilizarea unor combustibili inferiori, diminuarea solicitării termice în cuptoarele rotative și prelungirea duratei de funcționare a acestora (v. *Ciment*).

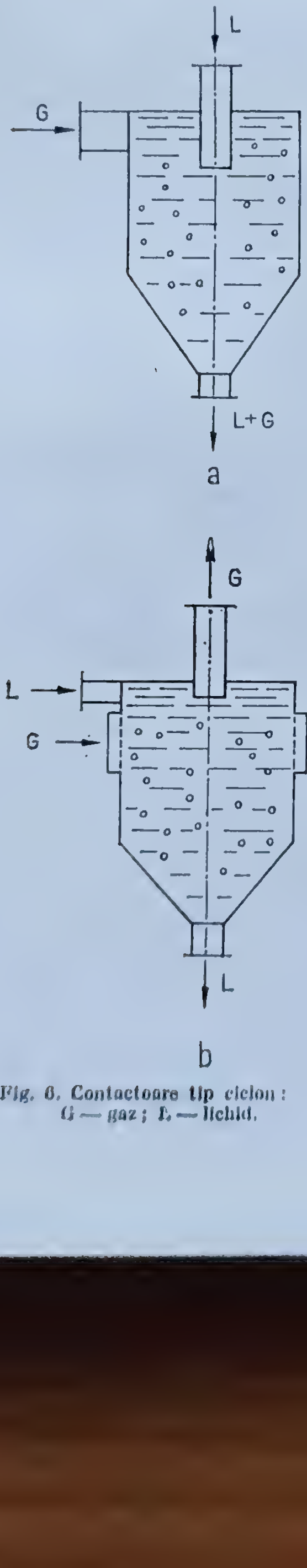


Fig. 6. Contactoare tip ciclon: G — gaz; L — lichid.

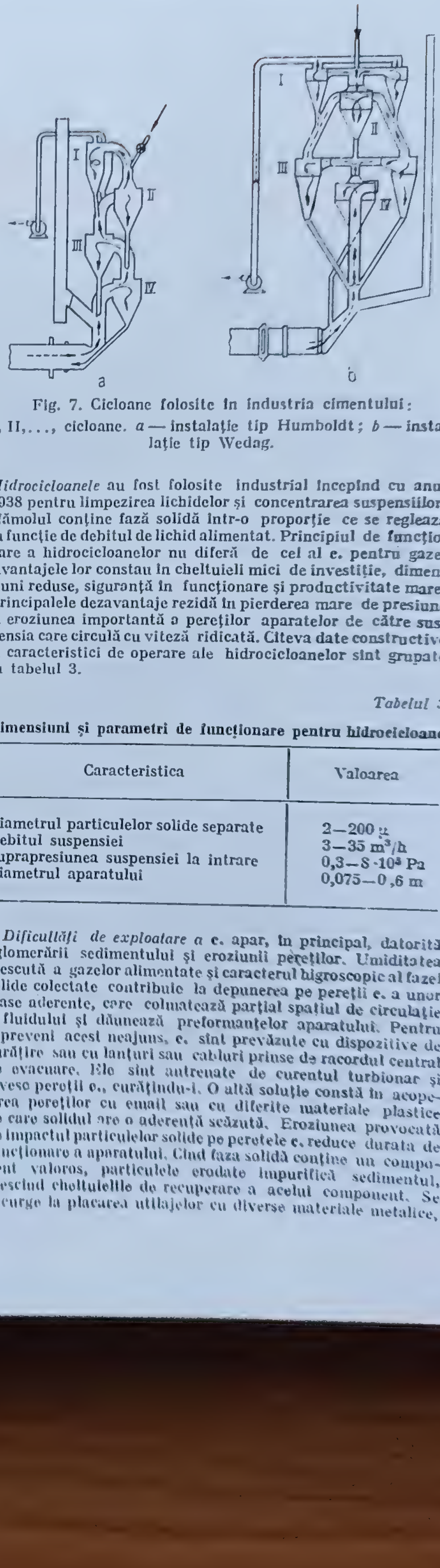


Fig. 7. Cicloane folosite în industria cimentului:
I, II,..., cicloane. *a* — instalație tip Humboldt; *b* — instalație tip Wedag.

Hidrocicloanele au fost folosite industrial începînd cu anul 1938 pentru limpezirea lichidelor și concentrarea suspensiilor. Nămolul conține fază solidă într-o proporție ce se reglează în funcție de debitul de lichid alimentat. Principiul de funcționare a hidrocicloanelor nu diferă de cel al c. pentru gaze. Avantajele lor constau în cheltuieli mici de investiție, dimensiuni reduse, siguranță în funcționare și productivitate mare. Principalele dezavantaje rezidă în pierderea mare de presiune și eroziunea importantă a pereților aparatelor de către suspensia care circulă cu viteză ridicată. Cîteva date constructive și caracteristici de operare ale hidrocicloanelor sînt grupate în tabelul 3.

Tabelul 3

Dimensiuni și parametri de funcționare pentru hidrocicloane

Caracteristica	Valoarea
Diametrul particulelor solide separate	2—200 μ
Debitul suspensiei	3—35 m^3/h
Suprapresiunea suspensiei la intrare	0,3—8 $\cdot 10^5$ Pa
Diametrul aparatului	0,075—0,6 m

Dificultăți de exploatare a c. apar, în principal, datorită aglomerării sedimentului și eroziunii pereților. Umiditatea crescută a gazelor alimentate și caracterul higroscopic al fazei solide colectate contribuie la depunerea pe pereții c. a unor mase aderente, care colmatează parțial spațiul de circulație a fluidului și dăunează performanțelor aparatului. Pentru a preveni acest neajuns, c. sînt prevăzute cu dispozitive de curățire sau cu lanțuri sau cabluri prinse de racordul central de evacuare. Ele sînt antrenate de curentul turbionar și loveso pereții c., curățindu-i. O altă soluție constă în acoperirea pereților cu email sau cu diferite materiale plastice pe care solidul are o aderență scăzută. Eroziunea provocată de impactul particulelor solide pe peretele c. reduce durata de funcționare a aparatului. Cînd faza solidă conține un component valoros, particulele erodate impurifică sedimentul, crescînd cheltuielile de recuperare a acelui component. Se recurge la placarea utilajelor cu diverse materiale metalice,

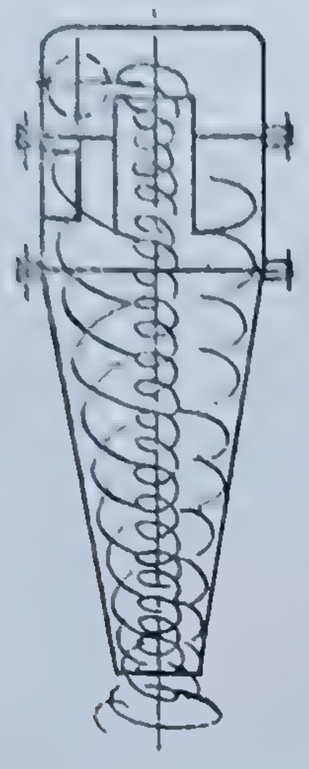


Fig. 8. Hidrociclon.

ceramice, de duritate mare, sau cu căptușeli elastice (cauciuc, de exemplu), usor de înlocuit. Ca alternativă, poate fi folosită separarea particulelor mari într-o fază preliminară, într-un c. unde fluidul circulă cu viteză redusă și deci impactul cu pereții nu produce eroziuni importante. Se reține apoi, într-un alt aparat, fracțiunea dispersă de mici dimensiuni. Se consideră, în general, că particule de dimensiuni sub 10 μ nu cauzează eroziune excesivă. În tabelul 4 se dau valori maximale pentru viteza fluidului, în funcție de conținutul de fază solidă, pentru a limita efectul eroziunii.

Tabelul 4

Viteza maximală a gazului în funcție de conținutul de fază solidă, pentru a nu produce eroziunea excesivă a ciclonului

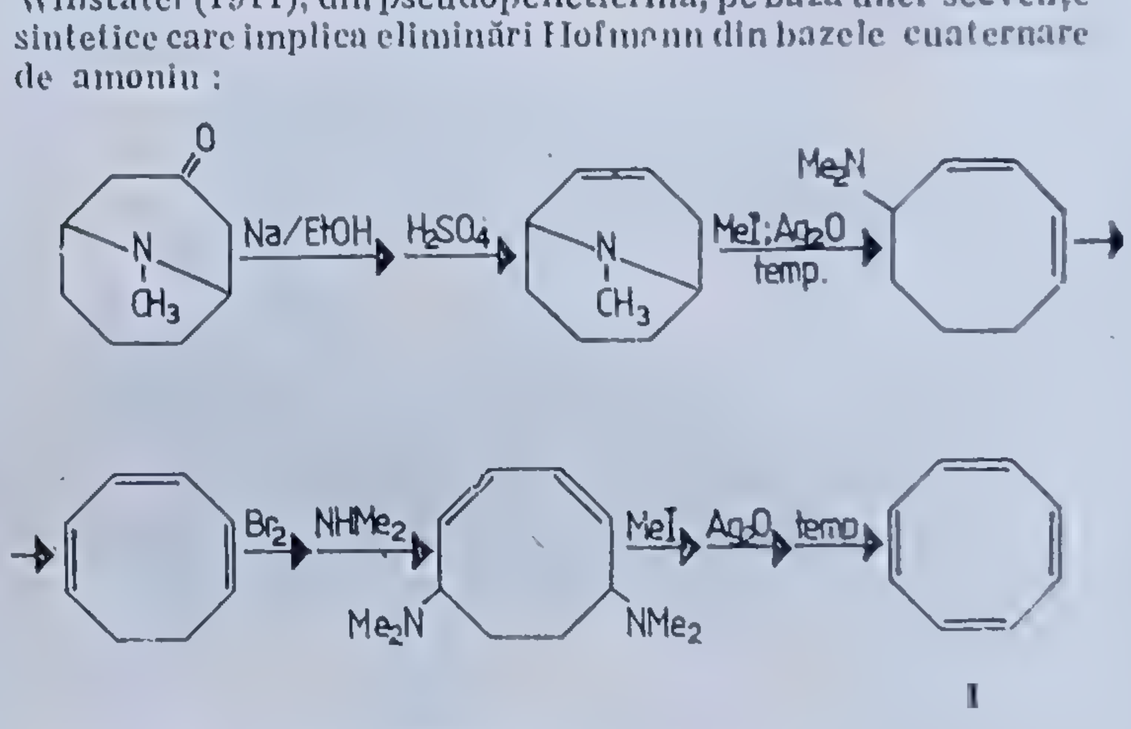
Concentrația fazei solide g/m³	Viteză maximă recomandată m/s
0,7	33
7	20
7000	2

Notații:

u_i — viteza gazului în ajutajul de intrare în c., ms^{-1}
u_e — viteza gazului în racordul de evacuare, ms^{-1}
u_t — componenta tangențială a vitezei
u_r — componenta radială a vitezei
u_f — viteza axială fictivă a fluidului (debit volumetric raportat la secțiunea liberă a aparatului), ms^{-1}
A, B — dimensiunile ajutajului rectangular de admisie a fluidului, m
S — înălțimea tamburului cilindric, m
H — înălțimea părții tronconice, m
D — diametrul tamburului cilindric, m
d_e — diametrul racordului de evacuare, m
r_i — distanța medie la axul c. a particulelor din racordul de admisie, m
p — presiune, Pa
r coordonată radială
$d_{min,100\%}$ — diametrul minim al particulelor ce se depun în totalitate, m
$d_{sep,50\%}$ — v. ecuația (7)
η_f — viscozitatea fluidului purtător, Pa s
n — numărul de revoluții al gazului în c.
ρ_f, ρ_p — densitățile fluidului, respectiv particulelor, $kg\ m^{-3}$
D_e — debit volumetric de alimentare cu fluid, m^3s^{-1}
η_p — eficacitatea de colectare a particulelor de o anumită dimensiune
η — eficacitatea globală de colectare a c.

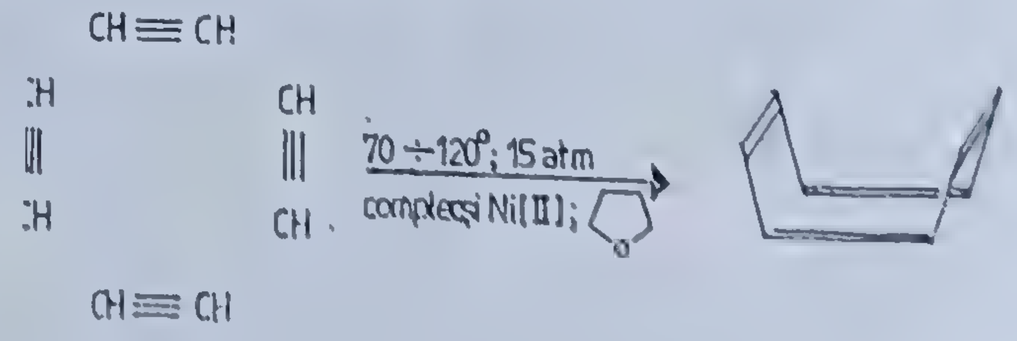
Bibl.: Rietema, K. și Verver, C. G. (Edit.), *Cyclones in Industry*, Elsevier, Amsterdam, 1961; Grassmann, P., *Physical Principles of Chemical Engineering*, Pergamon, Oxford, 1971; Teoreanu, I., *Bazele tehnologiei lianților*, Ed. Tehnică, București, 1975; Dietz, P. W., în *AIChE Journal*, 27, 6, p. 888 (1981); Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1984

CICLOOCTATETRAENĂ, anulena [8], cu formula structurală **1**, lichid galben, p.f. 142°C; UV: 282 nm (lg ε = = 2,4); ^{1}H-RMN δ = 5,69 ppm. C. a fost preparată de Willstäter (1911), din pseudopelletierină, pe baza unei secvențe sintetice care implica eliminări Hofmann din bazele cuaternare de amoniu:



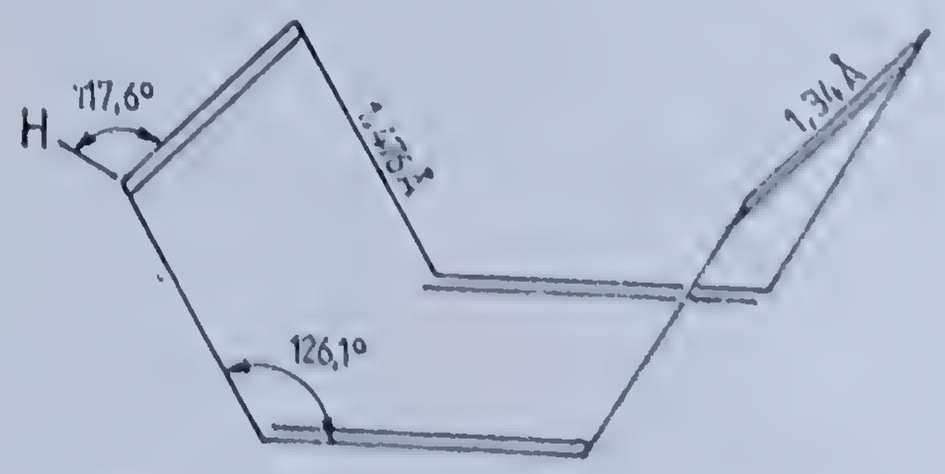
I

Astăzi metoda Reppe (1948), bazată pe tetramerizarea acetilenei la 70...120°C, presiunea de 15 atm, în prezența unor complecși de Ni (II), folosind drept solvent tetrahidrofuranul, reprezintă cea mai importantă metodă de preparare a c.:



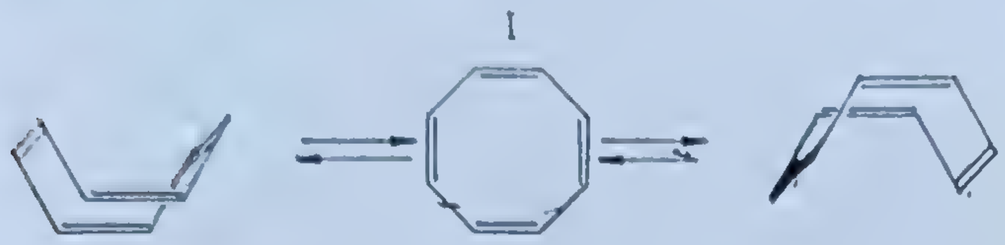
1

C. este o moleculă nepolară, cu legături duble și simple alternante, având conformația D_{8d}:

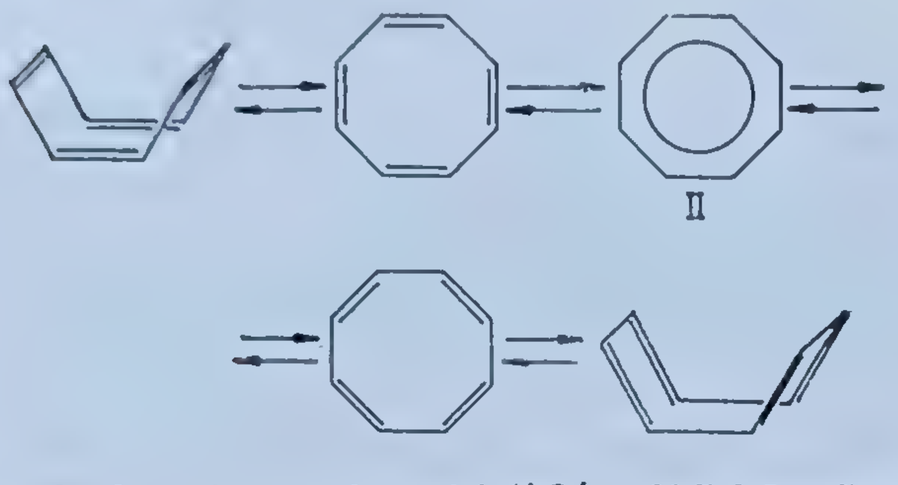


În plus față de vibrațiile normale, c. suferă și procese fluctuante, observabile la timp de scala ^{1}H-RMN, de $10^{-2} \div 10^{-4}$ s.

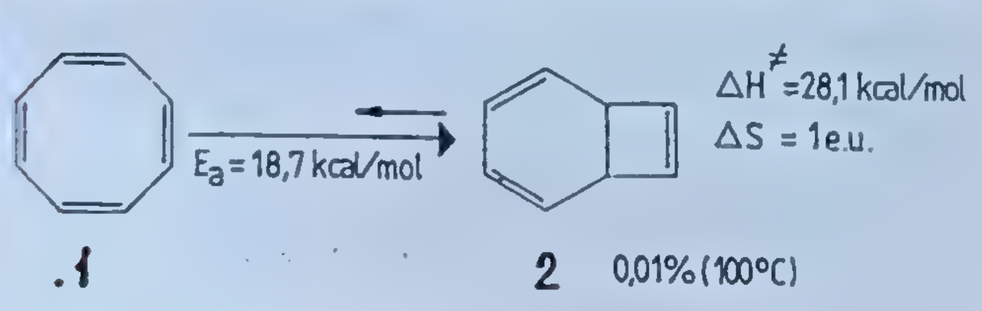
Procesele sînt de inversie şi deplasări de legături. Inversia decurge prin molecula plană, care are legăturile localizate (I) :



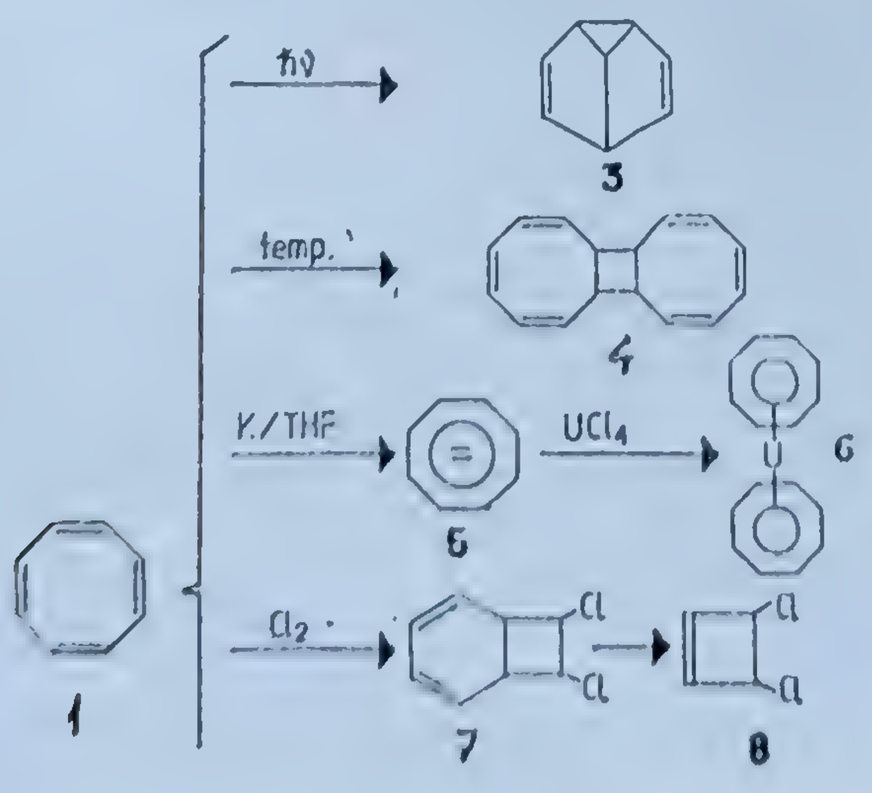
Deplasarea legăturilor are loc prin intermediul unei structuri delocalizate (II) :

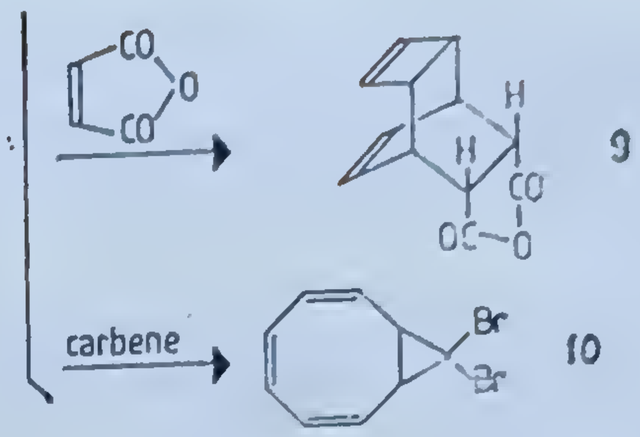


Energia de activare a inversiei ($\Delta G^{\neq} = 39{,}7$ kJ/mol) este mai mare decît energia de activare a deplasării legăturilor ($\Delta G^{\neq} = 55{,}6$ kJ/mol), deoarece în ultimul caz delocalizarea (structura II) induce o destabilizare. Structura II (corespunzătoare $n = 2$ în regula lui Hückel $4n$) este antiaromatică, conform convenţiei lui Breslow. c. este în echilibru dinamic cu tautomerul de valenţă biciclic :



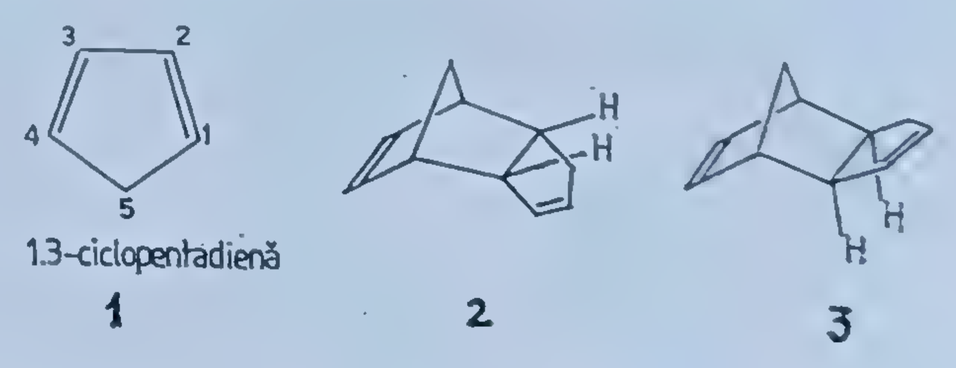
Izomerul de valenţă 2, obţinut în stare pură la — 78°C, este cu 29 kJ/mol mai puţin stabil decît 1. În cazul unor derivaţi ai c. substituiţi cu grupe voluminoase ca *t*-butil, izomerul 2 devine predominant. Reacţiile c. provin atît de la izomerul 1, cît şi de la izomerul 2. C. este un compus nesaturat, reacţiile de adiţie sînt dominante. Prin iradiere, c. se transformă în semibulvalena 3 :





C. dimerizează termic la 4. Reducerea cu metale (Na, K) în tetrahidrofuran (THF) transformă c. în dianionul cu 10 electroni π ($4n + 2$; $n = 2$), din care, la tratare cu UCl_4, se prepară uranocenul 6, în care, din cauza caracterului aromatic, ciclurile de 8 atomi sînt plane. Adiţia de halogen (Br_2, Cl_2) decurge la izomerul 2 cu formarea diclorderivatului 7, din care prin reacţie Alder-Rickert se obţine diclorderivatul 8 (diclorura Neniţescu), utilizat în sinteza complecşilor metalici ai ciclobutadienei. Sinteza dien cu anhidridă maleică, decurge plecînd de la izomerul de valenţă 2, cu formarea aductului 9, şi deplasînd echilibrul izomerizării 1 → 2. Derivaţii substituiţi ai c., studiaţi în ultimii 10 ani, mai ales de L. Paquette, au adus date suplimentare privind izomeria de valenţă a scheletului, deplasarea legăturilor, energetica formelor plane şi neplane, antiaromaticitatea sistemului etc.

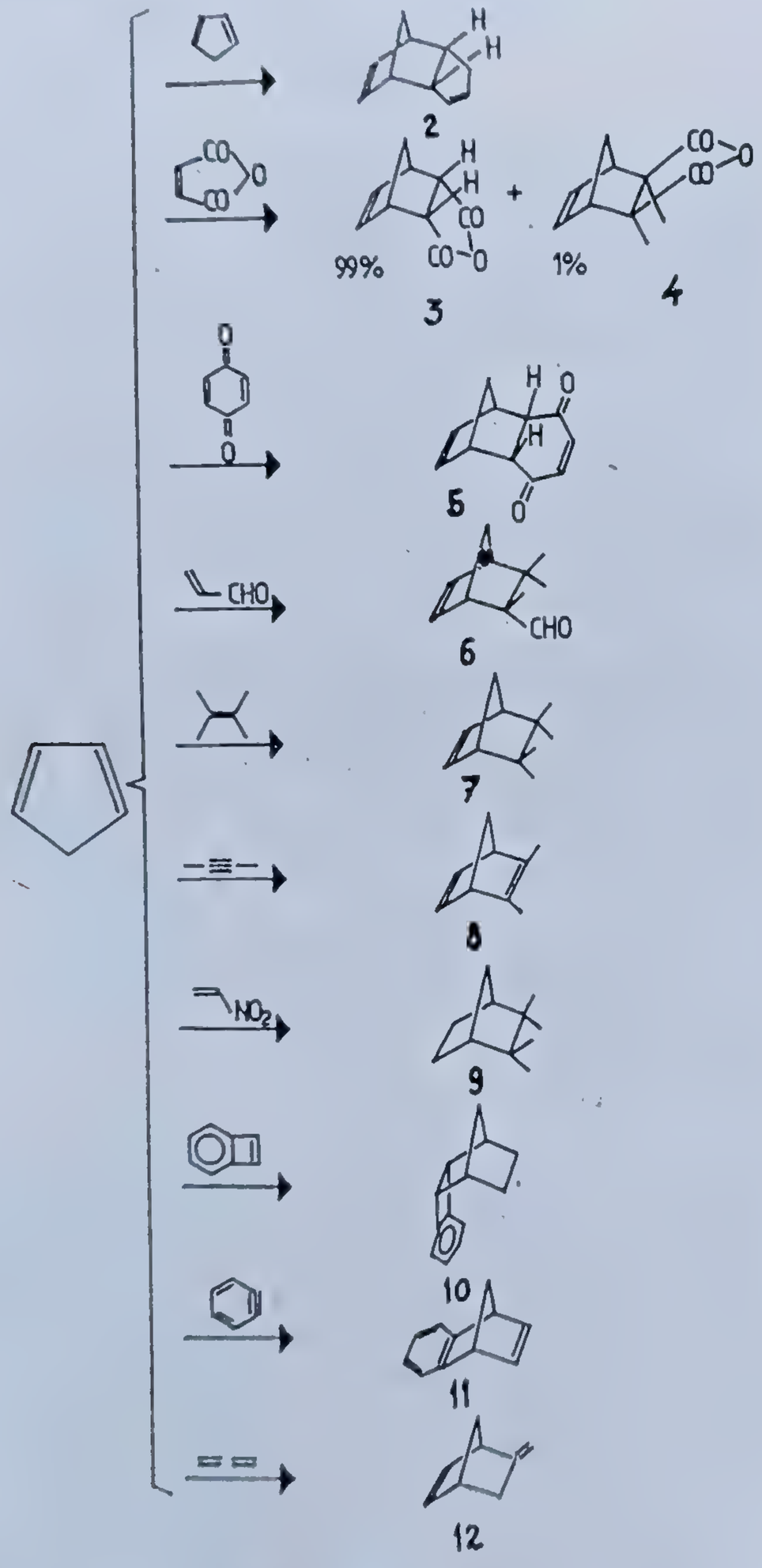
CICLOPENTADIENĂ, C_5H_6, dienă conjugată ciclică, cu formula structurală 1. Este un lichid incolor, cu miros terpenic, densitatea 0,8024/4°C, p.f.= 41,5/760 Torr, p.t. = = — 85°C. A fost descoperită în 1891 de către Etard şi Lambert.



C. este instabilă; dimerizează spontan, chiar la temperatura camerei, la diciclopentadiene izomere 2 (endo), p.t. = 32°C, şi 3 (exo), p.t. = 17°C, forma dominantă în acest amestec fiind cea *endo*. Dacă dimerizarea se efectuează la 100°C, se formează preferenţial izomerul *exo* (3). C. se obţine ca şi coprodus al unor procese termice de cracare a hidrocarburilor, în prezenţa vaporilor de apă, sau la prelucrările termice ale cărbunilor. C. se stochează sub formă de dimer. Reacţia de dimerizare este exotermă, $\Delta H = 18$ kcal/mol. Viteza de dimerizare creşte cu temperatura; la $t \leqslant 0°$ dimerizează aproximativ pînă la 1% mol/h, la $t = 0 \div 20°C$ dimerizează pînă la 3% mol/h, iar la 40°C dimerizează aprox. 15% mol/h. Prin încălzire, dimerul se transformă în ciclopentadienă, reacţia de cicloreversie avînd viteza specifică $k = 6 \times 10^{13} \exp(-34\,000/RT)$ s^{-1} cu $R = 2$ cal/mol. Procedeele de cracare folosite curent sînt : încălzirea blazului cu distilarea monomerului, păstrînd în vîrful coloanei 41 — 42°C; picurarea dimerului într-un lichid fierbinte încălzit la 250 ÷ 260°C; şi încălzirea într-un timp foarte scurt, la 350 — 400°C, a dimerului.

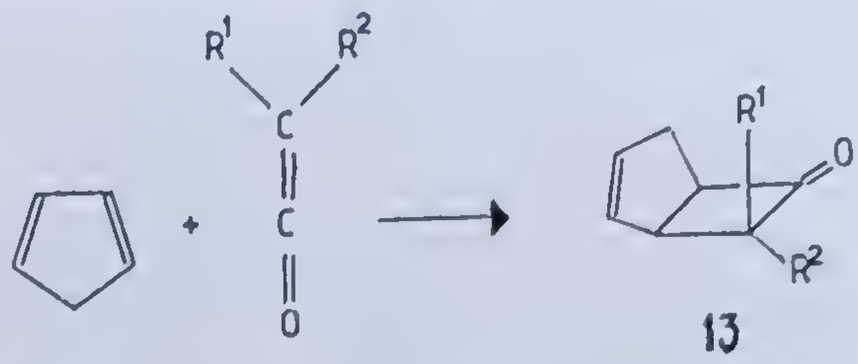
Monomerul se păstrează la temperaturi joase, $t \leqslant -20°C$, în prezenţă de gaz inert (azot, argon). C. reacţionează uşor cu oxigenul din aer, formînd produşi peroxidici de culoare maro.

Proprietăți chimice. Reacțiile de cicloadiție sînt cele mai bine ilustrate experimental. Dintre cicloaditii, reacțiile Diels-Alder (sinteza dien, cicloaditii 2 + 4) sînt cele mai frecvente. a) Sintezele dien concertate ale c. sînt stereospecifice, rezultînd aducți cu structură biciclo[2.2.1]heptenică. Substituenții pe acest schelet au în general configurația *endo*.
Exemple :



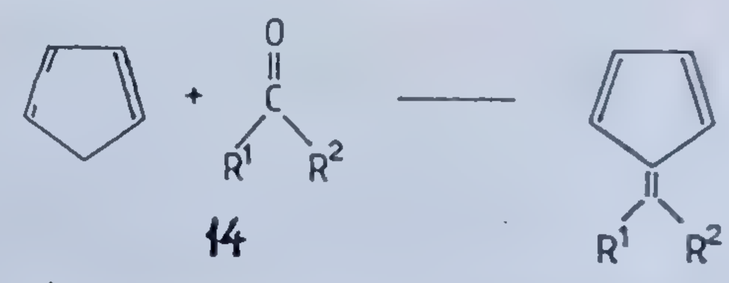
La temperaturi ridicate, c. polimerizează după schema sintezei dien. La 150 + 160°C (timp de reacție 1-1 h), în amestec predomină trimerul (40%), la 200°C (timp de reacție 90 h), predomină tetramerul. Numeroși aducți dien au întrebuințări în industria farmaceutică, a pesticidelor, a rășinilor, a parfumurilor etc.

b) Cicloaditii 2 + 2 ale c. au loc mai ales cu cetenele, rezultînd aducți cu structura **13** :

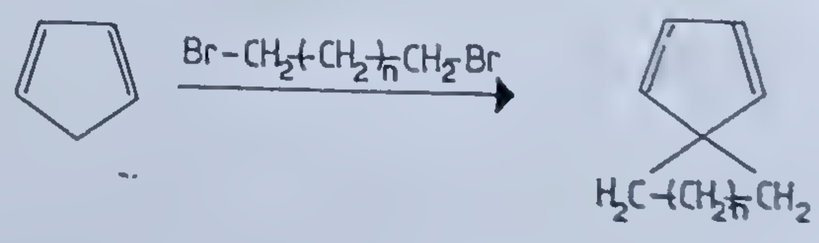


În cazul în care cicloaditiile cu cetene sînt concertate și dacă R^1 este mai voluminos decît R^2, configurația ciclobutanonei rezultate este **13**. Cetonele de tip biciclo[3.2.0]heptenic sînt utilizate în sinteze de prostaglandine.

c) Reacții ale grupării metilen din c. cu aldehide (acetaldehidă, benzaldehidă) și cetone (acetonă, acetofenonă, ciclohexanonă) în mediu bazic conduc la fulvene :



Prin alchilarea grupării metilenice cu compuși dihalogenați, de tipul 1,2-, 1,3-, 1,4-, rezultă spiroderivați cu structura **16** :



C. formează cu metale ca Li, Na, K, Mg Br, compuși metalici de tip C_6H_5—Me, în timp ce metalele tranziționale formează cu c. complecși de tip π (denumiți și compuși η sau hapto). Dintre derivații de π-ciclopentadienil, complecșii de bis(ciclopentadifenil)metal reprezintă un capitol în sine în chimia compușilor organometalici.

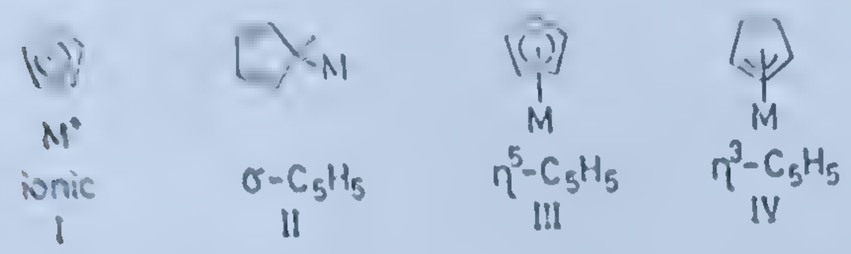
e) Polimerizarea termică decurge după schema sintezei dien, așa cum s-a arătat mai sus. În cataliză acidă (acid tricloroacetic) sau în prezența unor halogenuri metalice, rezultă polimeri intens colorați. Polimerii colorați albastru conduc electricitatea în solvenți nepolari (benzen), dacă sînt prezente urme de acid. Culoarea și conductivitatea electrică se datorește prezenței în polimer a unor duble legături conjugate.

f) Derivații halogenați utilizați în sintezele de insecticide se obțin prin halogenarea c. fără sau cu catalizatori, cum ar fi oxizi de arsen, pentaclorură de fosfor. Hexaclorociclopentadiena este cel mai important derivat halogenat cu importantă comercială. Se obține prin clorurarea c. cu hipoclorit de sodiu sau potasiu de la — 5°C pînă la 50°C.

g) Cea mai importantă reacție a c., aplicată industrial și în țara noastră, este polimerizarea la polipentenamer (prin deschidere de inel în condițiile reacției de metateză a alchenelor).

V. *Adamantan, Complecși π, Complecși sandwich, Cetene, Ferocen, Insecticide, Prostaglandine.*

CICLOPENTADIENILI METALICI, compuşi organometalici, derivaţi ai ciclopentadienei cu metale, conţinînd gruparea ciclică C_5H_5 (ciclopentadienil). Se disting următoarele tipuri: compuşi ionici, în care gruparea C_5H_5 este anionică; compuşi σ-covalenţi, în care gruparea C_5H_5 este fixată printr-o legătură σ-metal-carbon de atomul metalului; complecşi π, în care gruparea C_5H_5 funcţionează ca donor de 5 electroni, fixată de metal ca ligand η^5 (legătură pentahapto, v. *Hapto*), toţi cei cinci atomi de carbon fiind la distanţă egală de atomul metalului; alte tipuri de complecşi π, în care gruparea C_5H_5 este legată de metal prin mai puţin de 5 electroni.



Compuşi ionici. Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase formează combinaţii ionice de tipul I. Se pare că acelaşi mod de legare este prezent în manganocen, $Mn^{2+}(C_5H_5^-)_2$. Derivaţii metalelor alcaline se obţin uşor prin reacţia ciclopentadienei cu metalul fin divizat sau cu hidrura metalului în amoniac lichid sau solvent inert:

$$C_5H_6 + Na \rightarrow Na^+C_5H_5^- + 1/2\ H_2$$

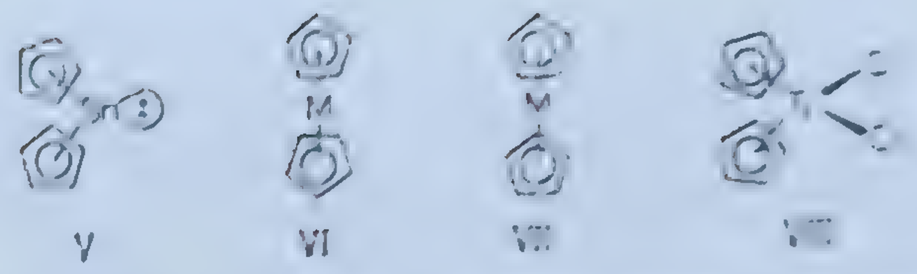
$$C_5H_6 + NaH \rightarrow Na^+C_5H_5^- + H_2$$

Ciclopentadienillitiul, $Li^+C_5H_5^-$, se prepară simplu prin tratarea ciclopentadienei cu alchillitiu în tetrahidrofuran. Prin delocalizarea electronilor π în ciclul plan C_5H_5 rezultă un sistem aromatic de 6 electroni, ceea ce conferă stabilitate compuşilor de acest tip. Cel mai important este ciclopentadienilsodiul, mult folosit în sinteza c.m. ai altor elemente. C.m. ionici se recunosc după caracterul salin, lipsa culorii şi reacţia lor energică cu apa:

$$M^+C_5H_5^- + H_2O \rightarrow M^+OH^- + C_5H_6$$

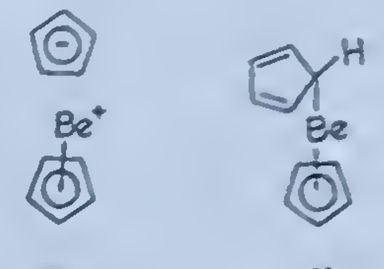
Compuşi σ-covalenţi. Se obţin numai cu elemente care posedă caracter metalic slab (bor, siliciu, arsen, stibiu) sau cu grupe organometalice MR_n (în care M este un metal netranziţional). Trimetilsililciclopentadiena, $C_5H_5Si(CH_3)_3$, este un derivat σ tipic; manifestă caracter fluxional, care constă în deplasarea continuă a grupării $Si(CH_3)_3$ de la un atom de carbon la altul, în aşa fel încît aceasta „vizitează" pe rînd fiecare atom de carbon din ciclu. Procesul a fost pus în evidenţă cu ajutorul rezonanţei magnetice nucleare. Se prepară prin reacţia dintre ciclopentadienilsodiu şi organoclorsilanul corespunzător. Probabil derivaţii de mercur $Hg(C_5H_5)_2$ şi C_5H_5HgCl ca şi compuşii $C_5H_5Sn(CH_3)_3$ şi $C_5H_5Pb(CH_3)_3$ sînt, de asemenea, compuşi σ.

Complecşi η^5 (pentahapto). Sînt caracteristici metalelor tranziţionale, dar şi în c.m. ai elementelor din grupele principale gruparea C_5H_5 este legată prin toţi cei 5 atomi de carbon, mai ales dacă metalul nu mai are alte grupări organice. Sînt cunoscuţi sub denumirea de *metalocene*. În derivaţii staniului şi plumbului, din cauza perechii de electroni nepărtaşi de la metal, ciclurile adoptă o orientare reciprocă unghiulară (structura V). În derivaţii metalelor tranziţionale ciclurile C_5H_5 sînt paralele, adoptînd fie o orientare reciprocă intercalată (structura VI) ca în ferocen, fie o poziţie eclipsată (structura VII, pentagonal prismatică), observată în osmocen. Cînd la metal se găsesc şi alte grupări, de exemplu în diclorura de bis(ciclopentadienil)titan, ciclurile adoptă, de asemenea, o orientare reciprocă unghiulară (structura VIII).



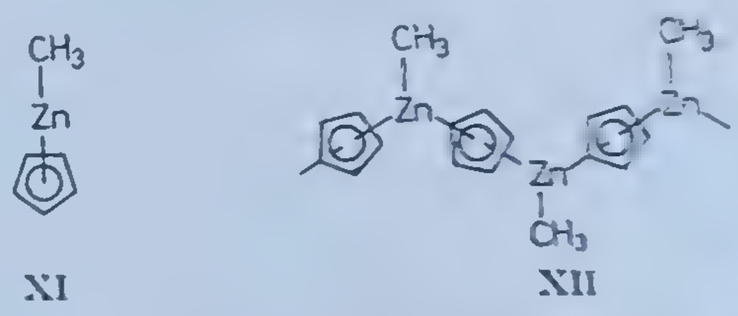
V VI VII VIII

Un caz particular îl constituie berilocenul $Be(C_5H_5)_2$, care în fază de vapori şi în cristal adoptă structuri diferite, în ambele ciclurile C_5H_5 fiind neechivalente prin modul de legare la metal (structurile IX şi X):



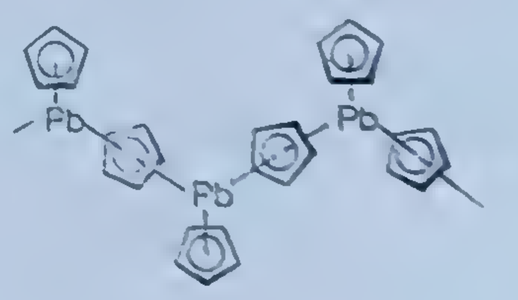
IX X

Zincul formează atît derivaţi bis(ciclopentadienilici) ca $Zn(C_5H_5)_2$, cît şi monociclopentadienilici, de exemplu $C_5H_5ZnCH_3$. Acesta din urmă este monomer în fază de vapori (structura XI) şi polimer în stare solidă (structura XII):



XI XII

Structura XII ilustrează posibilitatea legării ciclului C_5H_5 pe ambele feţe la un atom metalic. O structură polimeră (XIII) posedă în stare solidă şi bis(ciclopentadienil) plumbul, care este monomer în fază de vapori:



XIII

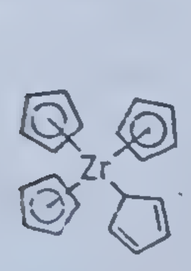
Majoritatea metalelor tranziţionale formează c.m. cu două grupări C_5H_5 (*metalocene*). Dintre aceştia se remarcă ferocenul, $Fe(C_5H_5)_2$, (v. *Ferocen*) şi omologii săi rutenocenul, $Ru(C_5H_5)_2$, şi osmocenul, $Os(C_5H_5)_2$, în care metalul are configuraţia de gaz nobil, prin acceptarea celor zece electroni π furnizaţi de ciclurile C_5H_5. Celelalte metalocene au tendinţa de a realiza configuraţie de gaz nobil prin pierderea surplusului de electroni (v. *Cobaltocen*, oxidarea uşoară la cobalticiniu). În tabelul 1 sînt redaţi c.m. cunoscuţi în prezent. Se remarcă faptul că metalele tranziţionale din grupa a III-a a sistemului periodic, scandiul şi ytriul, ca şi lantanoidele, formează c.m. cu trei grupări C_5H_5, de tipul $M(C_5H_5)_3$, iar unele metale din grupa a IV-a chiar cu patru grupări C_5H_5. Se cunosc şi c.m. polinucleari. În c.m. cu mai multe grupări C_5H_5, acestea se pot lega în mod diferit, de exemplu în $Zr(C_5H_5)_4$ unde una din grupările C_5H_5 se fixează printr-o legătură σ metal-carbon (structura XIV). În c.m. binucleari gruparea C_5H_5 poate forma punţi, stabilind atît o legătură η^5 (pentahapto) cît şi o legătură π (monohapto), ca în $Th_2(C_5H_5)_6$ (structura XV). Mai spectaculoasă este structura

Tabelul 1

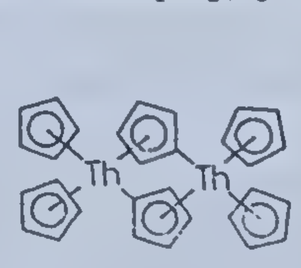
Ciclopentadienilii metalici binari și cationi derivați
($Cp = C_5H_5$)

III	IV	V	VI	VII	VIII			I
$ScCp_3$	$(TiCp_2)_2$ $TiCp_3$ $TiCp_4$	VCp_2 VCp_2^+	$CrCp_2$ $CrCp_2^+$	$MnCp_2$	$FeCp_2$ $FeCp_2^+$	$CoCp_2$ $CoCp_2^+$	$NiCp_2$ $NiCp_2^+$ $Ni_2Cp_3^+$ Ni_6Cp_6	$CuCp.L.$
YCp_3	$(ZrCp_2)_2$ $ZrCp_4$	$NbCp_4$	$MoCp_4$ $(MoCp_2)_2$	$(TcCp_2)_2$	$RuCp_2$ $RuCp_2^+$	$RhCp_2$ $RhCp_2^+$		$AgCp.L.$
$LnCp_3$ $(ThCp_3)_2$ UCp_3 UCp_4	$HfCp_4$	$TaCp_4$	$(WCp_2)_2$		$OsCp_2$ $OsCp_2^+$	$IrCp_2$ $IrCp_2^+$	Pt_2Cp_4	$AuCp.L.$

etajată a unor e.m. cu mai multe cicluri C_5H_5 paralele, ca aceea identificată în cationul $[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$ (structura XVI).



XIV
$Zr(C_5H_5)_4$



XV
$Th_2(C_5H_5)_6$

XVI
$[Ni_2(C_5H_5)_3]^+$

Practic toate metalele tranziționale pot lega și numai o singură grupare C_5H_5, iar fragmentele C_5H_5M astfel formate posedă poziții coordinative vacante care pot fi ocupate cu alți liganzi. Alte ori nici fixarea a două grupări C_5H_5 nu epuizează capacitatea coordinativă a metalului și se pot fixa liganzi suplimentari. Aceasta dă naștere la clase de e.m. micști, printre care cele mai importante sînt următoarele: *Ciclopentadienilmetal carbonili neutri și ionici* ($Cp = C_5H_5$):

$Cp_2Ti(CO)_2$ $CpV(CO)_4$ $CpCr(CO)_4^+$ $CpMn(CO)_3$
$CpV(CO)_4^{3-}$ $CpCr(CO)_3^-$
$CpV(CO)_2^+$ $[CpCr(CO)_3]_2$
$CpFe(CO)_3^+$ $CpCo(CO)_2$ $[CpNi(CO)]_2$ $CpCu(CO)$
$[CpFe(CO)_2]_2$
$CpFe(CO)_2^-$
$[CpFe(CO)]_4$

Halogenuri ciclopentadienilmetalice ($Cp = C_5H_5$):

Cp_2ScCl_2 Cp_2TiCl_2 Cp_2VCl_2 Cp_2CrI
$(Cp_2ScCl)_2$ $CpTiCl_3$ Cp_2VCl $CpCrCl_2$

Hidruri ciclopentadienilmetalice:

$Cp_4Ti_2H_2$ $Cp_4Nb_2H_2$ Cp_2MoH_2 Cp_2ReH
$Cp_4Mo_2H_2$

Derivați micști, halogenuri și hidruri ciclopentadienilmetal carbonilice:

$CpFe(CO)_2H$ $CpMo(CO)_3H$

$CpFe(CO)_2Cl$ $CpMo(CO)_3Cl$

Evident sînt posibile și alte combinații, ca de exemplu oxizi și sulfuri ciclopentadienilmetal carbonilice etc., care pot cuprinde numeroși reprezentanți.

Metode de preparare.

Indiferent de modul de legare a grupării ciclopentadienilice, metodele de preparare a e.m. sînt în general comune. Principalele tipuri de reacții utilizabile pentru sinteza e.m. sînt următoarele: a) Reacția metalelor cu ciclopentadiena, folosită pentru metalele alcaline, magneziu, fier, taliu, indiu. Metoda constă în trecerea vaporilor de ciclopentadienă peste metalul încălzit (la 300°C pentru fier, 350°C pentru taliu, 500...600°C pentru magneziu); b) Reacția bromurii de ciclopentadienilmagneziu cu sărurile anhidre (de obicei, halogenuri) sau acetilacetonați ai metalelor; c) Reacția dintre ciclopentadienilsodiu sau ciclopentadienillitiu cu sărurile metalelor sau cu combinații complexe, în amoniac lichid sau într-un solvent inert. În amoniac lichid se formează ammino-complecși, ca de exemplu $[Co(NH_3)_6](C_5H_5)_2$, care la încălzire pierd amoniac și formează e.m. Metoda se aplică pentru e.m. ai Fe, Co, Ni, Mn, Cr și dă randamente de cca 70%; d) Reacția ciclopentadienei cu halogenuri metalice în prezența unei baze puternice (de exemplu trietilamină, piridină, etilat de sodiu), aplicată la ferocen și nichelocen; e) Reacția metal carbonililor cu ciclopentadienă, la încălzire, folosită mai ales pentru prepararea ciclopentadienilmetalcarbonililor, uneori decurge și cu substituirea totală a monoxidului de carbon.

Proprietăți.

Proprietăți fizice. C.m. sînt de regulă substanțe cristaline, ceea ce a permis numeroase determinări structurale prin difracția radiațiilor X. Derivații metalelor tranziționale sînt de obicei colorați. C.m. sînt solubili în solvenți organici, cu excepția celor ionici, au puncte de topire bine definite și adeseori sublimează. În tabelul 2 sînt redate proprietățile fizice ale principalilor e.m.

Proprietăți chimice. C.m. sînt compuși stabili, dar stabilitatea lor termică și oxidativă variază în limite largi, în funcție de natura metalului. Ferocenul este deosebit de stabil și nu se descompune pînă la 400°C. Alți e.m. sînt mai puțin stabili

Tabelul 2

Proprietăţi fizice ale ciclopentadienilor metalici

Compus	Culoare	p.t., °C
$Mg(C_5H_5)_2$	incolor	176...178
$Zn(C_5H_5)_2$	incolor	subl. 160
$Hg(C_5H_5)_2$	galben pal	83...85 (desc.)
InC_5H_5	galben pal	desc. 110
TlC_5H_5	incolor	subl. 100/vid
$Sc(C_5H_5)_3$	galben	240, subl. 200/vid
$Y(C_5H_5)_3$	galben pal	295, subl. 220/vid
$La(C_5H_5)_3$	incolor	desc. 395, subl. 260/vid
$Ce(C_5H_5)_3$	oranj	desc. 435, subl. 230/vid
$Yb(C_5H_5)_3$	verde	273, subl. 150/vid
$U(C_5H_5)_3Cl$	roşu	260, subl. 245/vid
$(C_5H_5)_2TiBr_2$	roşu	314
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	oranj	
$(C_5H_5)_2VCl_2$	verde deschis	desc. 250
$V(C_5H_5)_2$	violet	167...168
$Cr(C_5H_5)_2$	rubiniu	173
$Mn(C_5H_5)_2$	incolor	172...173
$Fe(C_5H_5)_2$	oranj	173...174, subl. 100/vid
$Co(C_5H_5)_2$	violet închis	173...174
$Ni(C_5H_5)_2$	verde închis	173...174, subl. 80...90/vid
$Ru(C_5H_5)_2$	galben	200, subl. 120/vid
$Os(C_5H_5)_2$	incolor	230

şi sînt sensibili la acţiunea oxidanţilor (inclusiv oxigenul din aer) şi a altor reactivi. Reacţiile **c.m.** pot fi clasificate în: reacţii de substituţie în gruparea C_5H_5 (v. *Ferocen*); reacţii de oxido-reducere, legate de schimbarea gradului de oxidare a metalului; reacţii care afectează legătura metal-ciclu (scindări, transfer de ligand etc.); reacţii ale liganzilor adiţionali coordinaţi la metal (carbonil, halogen etc.) în compuşii micşti, mai ales reacţii de substituţie. (V. *Cobaltocen, Cromocen, Ferocen, Nichelocen, Rutenocen, Osmocen*).

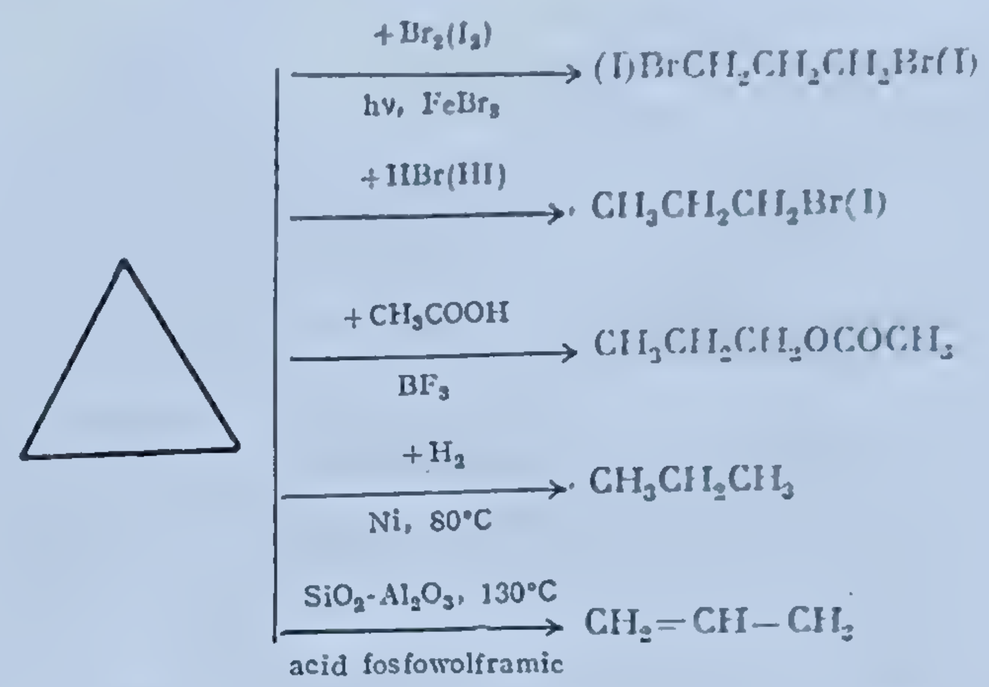
Aplicaţii practice.

C.m. stabili şi-au găsit utilizări chiar la scară industrială. Ferocenul, $Fe(C_5H_5)_2$, adăugat la uleiurile lubrifiante pentru motoarele cu explozie favorizează arderea fără fum a combustibilului. Ferocenul şi mai ales metilciclopentadienilmangan tricarbonilul, $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$, cunoscut sub numele de cymantren, sînt utilizaţi ca antidetonanţi, în benzine înlocuind, cel puţin parţial, tetraetilplumbul. Diclorura de bis-(ciclopentadienil)titan, $(C_5H_5)_2TiCl_2$, în combinaţie cu alchili de aluminiu, este utilizată drept catalizator în polimerizarea stereospecifică a olefinelor. Un preparat medicamentos pe bază de derivaţi ai ferocenului este aplicat (în U.R.S.S.) în tratarea anemiilor. S-au sintetizat numeroşi polimeri termostabili cu nuclee ferocenice în moleculă.

Sin. Metalocene

Bibl.: Fischer, E. O., Fritz, H. P., în *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, *1*(1959) 55; Haiduc, I., *Chimia compuşilor metalorganici*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1074; Nesmelanov, A. N., Koceshkov, K. A., (edit.), *Metodi elementoorganiceskoi himii. Tipi elementoorganiceskih soedinenii perehodnih metallov*, Tom 2, Nauka, Moskva, 1975, p. 585 (monociclopentadienili metalici), p. 687 (*bis*-ciclopentadienili metalici); Rosenberg, H., în *Methodicum Chimicum*, vol. 8, *Preparation of Transition Metal Derivatives* (edit. K. Niedenzu, H. Zimmer), Academic Press, New York, 1976, cap. 31, p. 500; Haiduc, I., Zuckerman, J. J., *Basic Organometallic Chemistry*, W. de Gruyter Publ., Berlin, 1984.

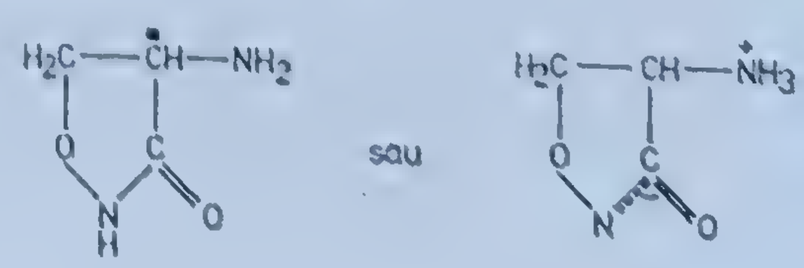
CICLOPROPAN, C_3H_6, masa mol. 42,08, gaz incolor, p.t. −126,9°C, p.f. −33,3°C, d^{-40} 0,680, relativ solubil în apă (1 p/2,7 p apă la 15°C), uşor solubil în solvenţi organici şi uleiuri, inflamabil, formează amestecuri explozive cu aerul. **C.** se prepară industrial prin reacţia 1,3-dicloropropanului cu pulbere de zinc, la temperaturi peste 200°C, în soluţie alcoolică-apoasă. Se mai poate obţine asemănător din 1-bromo-3-cloropropan sau din 1,3-dibromopropan. Deşi este un cicloalcan, din cauza tensiunii unghiulare, **c.** prezintă proprietăţi chimice de compus nesaturat. Inelul **c.** se desface relativ uşor, prin tratare cu diverşi reactivi, conform schemei:



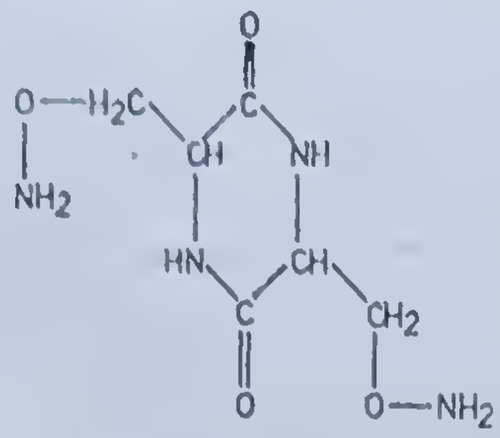
În reacţia cu clorul nu se deschide ciclul ci are loc substituţia şi rezultă clorociclopropan. **C.** are acţiune narcotică şi este utilizat pentru obţinerea anesteziei generale prin inhalaţie, folosind un dispozitiv special cu circuit închis. Acţiunea narcotică se instalează rapid (5 min) la concentraţii de 15—20%, în aerul inspirat, iar trezirea apare în cîteva minute. Prezintă unele efecte secundare nedorite, ca diminuarea ventilaţiei pulmonare, laringospasm, efecte colinergice, de care tehnica anesteziei trebuie să ţină seama. **C.** este utilizat ca anestezic general din anul 1929. V. şi *Anestezice, Cicloalcani*.

CICLOREVERSIE, fragmentare a unui compus în două sau mai multe molecule neutre. Procesele de **c.** sînt inverse reacţiilor de cicloadiţie. Teoria şi exemplele menţionate la cicloadiţii sînt valabile şi pentru reacţiile de **c.**, cele două procese fiind unite prin principiul reversibilităţii microscopice.

CICLOSERINĂ, $C_3H_6N_2O_2$, antibiotic cu masa mol. 102: pulbere cristalină, incoloră, inodoră, higroscopică, termolabilă, p.t. 154...156°C, $I\alpha I_D^{23}$ + 116° (c = 1,2 în apă), amfoteră, cu pK_a 4,4 şi 7,3, uşor solubilă în apă, puţin solubilă în acetonă şi alcooli inferiori, greu solubilă în solvenţi organici. Are un atom de carbon asimetric: produsul natural corespunde D-serinei. Ambii izomeri optici au activitate antimicrobiană (diferenţiată ca mecanism de acţiune), dar racemicul are o activitate superioară fiecăruia dintre ei. Soluţiile slab alcaline sînt mai stabile decît cele acide sau neutre. Stabilitatea în soluţie este limitată de formarea unui dimer de tip dicetopiperazinic (III), inactiv:



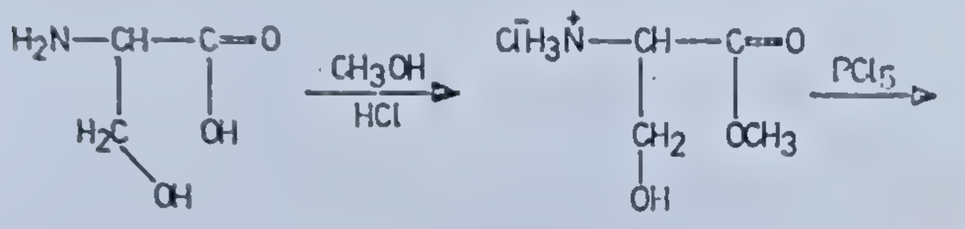
I II



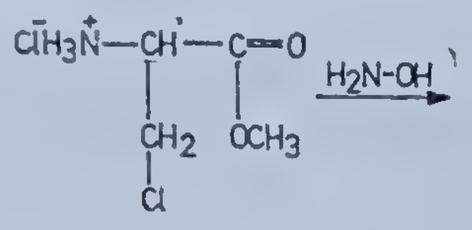
III

Metode de preparare. C. a fost izolată în anul 1955 din specii de *Streptomyces*, ca *S. garryphalus*, *S. orchidaceus*, *S. lavendulae* și alte catinomicete, prin adsorbție pe rășini anionice și eluție cu acizi diluați. Metodele de obținere a antibioticului pe cale sintetică au la bază două procedee :

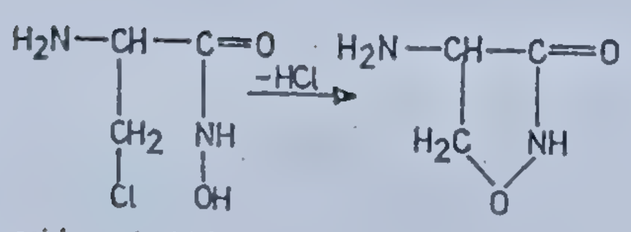
— *O*-alchilarea intramoleculară a acidului propionhidroxamic α, β-substituit :



D- serina

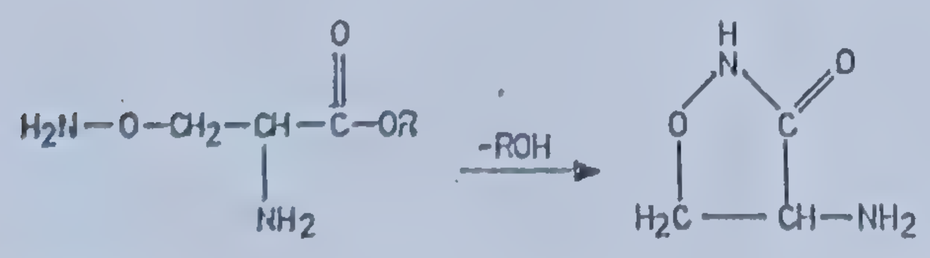


acid propionhidroxamic α,β-substituit



C.

— *N*-acilarea intramoleculară a acidului α-amino-β-aminooxipropionic sau a derivaților lui :

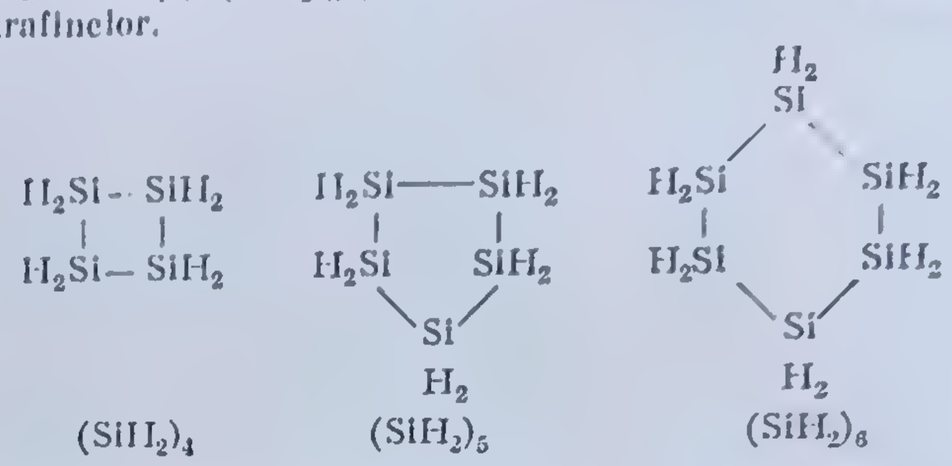


Separarea izomerilor optici se poate face prin recristalizare ca tartrați. C. este un bacteriostatic ce acționează prin inhibarea sintezei peretelui celular bacterian. Spectrul de acțiune cuprinde bacterii Gram pozitive (streptococi, stafilococi) și Gram negative (*E. coli*, *Aerobacter aerogenes*), bacilul Koch, rickettsii, unele protozoare. Este inactivă față de *Pseudomonas*, *Proteus*, gonococ. Utilizarea este limitată de apariția tulburărilor neuropsihice. Rezistența la e. se instalează greu. Este sinergică cu penicilina, tetraciclinele, cloramfenicolul, izoniazida.

Sin. D-4-*amino*-3-*izoxazolidinonă*

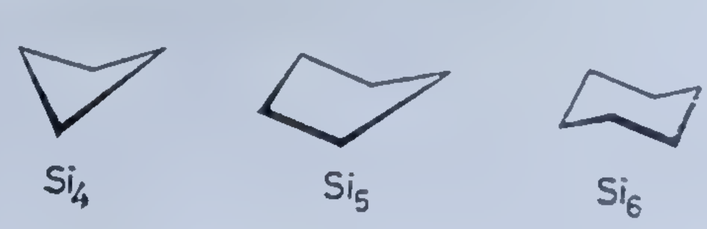
Bibl. : *Kratkaia himiceskaia enfiklopedia*, Sovietskaia Enți klopedia, Moskva, 1967 ; Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978 ; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980 ; Dobrescu, D., *Farmacoterapie*, Ed. Medicală, București, 1981.

CICLOSILANI, clasă de combinații anorganice și silicoorganice, bazate pe cicluri formate din atomi de siliciu. Derivații nesubstituiți, $(SiH_2)_n$ ($n = 4, 5, 6$) sînt, formal, analogi ai parafinelor.



$(SiH_2)_4$ $(SiH_2)_5$ $(SiH_2)_6$

Se cunosc derivați halogenați $(SiX_2)_n$ (X=Cl, Br, I ; n=4, 5, 6), precum și derivați organici $(SiR_2)_n$ (de exemplu n=4—35 cînd R=CH_3 ; n=4—6 pentru R=C_6H_5). Conformația ciclurilor este în toate cazurile necoplanară, ciclul hexaatomic avînd conformația scaun, analoagă cu a ciclohexanului. Derivații organici au fost primii e. cunoscuți, fiind descriși (1921) de F. S. Kipping, care, studiind reacția dintre difenildiclorsilan $(C_6H_5)_2SiCl_2$ și sodiu metalic într-un solvent organic, a obținut cinci compuși de compoziție $(SiPh_2)_n$, atribuind structuri ciclice cu n = 4, 5 și 6 unora dintre aceștia. Natura exactă a compușilor lui Kipping a fost stabilită (1960—1964) de H. Gilman.

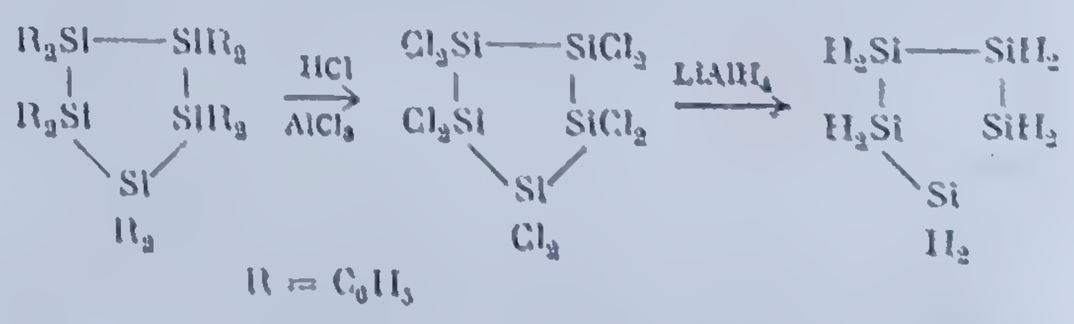


Si_4 Si_5 Si_6

Preparare. Derivații organici se prepară prin reacția dintre diorganodiclorsilani și sodiu, sau litiu metalic sau aliaj sodiu-potasiu, într-un solvent organic inert :

$$R_2SiCl_2 + 2\ Na(Li) \rightarrow 1/n\ (R_2Si)_n + 2\ Na(Li)Cl$$

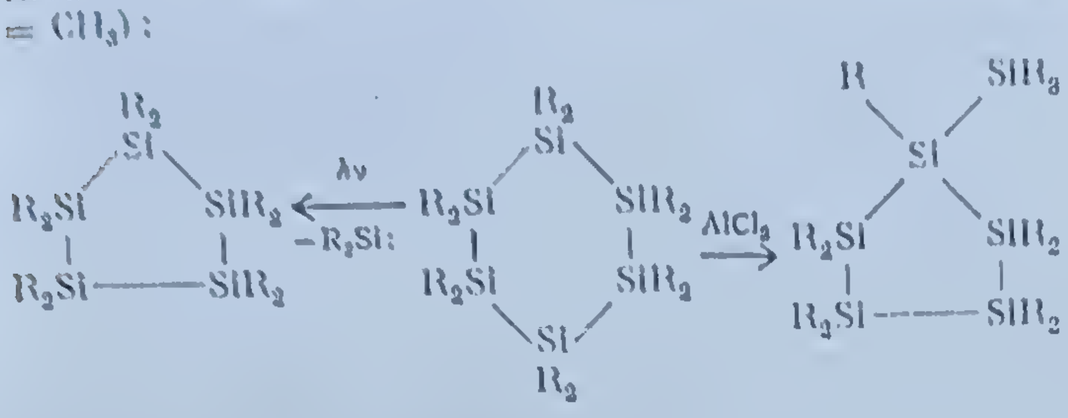
În cazul R=CH_3 au fost puși în evidență prin cromatografie de vapori toți termenii seriei pînă la n=35, izolîndu-se termenii pînă la n=9. În cazul R=C_2H_5 s-au izolat termenii cu n=5—8. Pentru R=C_6H_5 s-au obținut termenii cu n=4, 5 și 6. Derivații halogenați se obțin prin tratarea fenil-derivaților cu acizii halogenhidrici anhidri, în prezența halogenurii de aluminiu : silanii nesubstituiți se prepară prin reducerea derivaților halogenați, după cum se arată pentru pentamer :



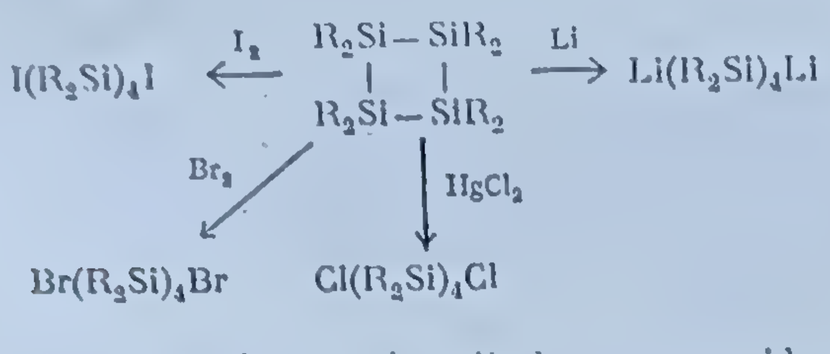
R = C_6H_5

Reacții. C. sînt substanțe reactive datorită sensibilității legăturilor Si—Si față de diferiți reactivi. Compușii nesubstituiți $(SiH_2)_n$ sînt ușor oxidabili și se autoaprind la aer. C. pot suferi reacții cu păstrarea intactă a ciclului (v. substituțiile citate anterior), reacții de regrupare moleculară (îngustare sau lărgire de ciclu), reacții de scindare parțială sau totală a ciclului. Sub acțiunea luminii ultraviolete sau a

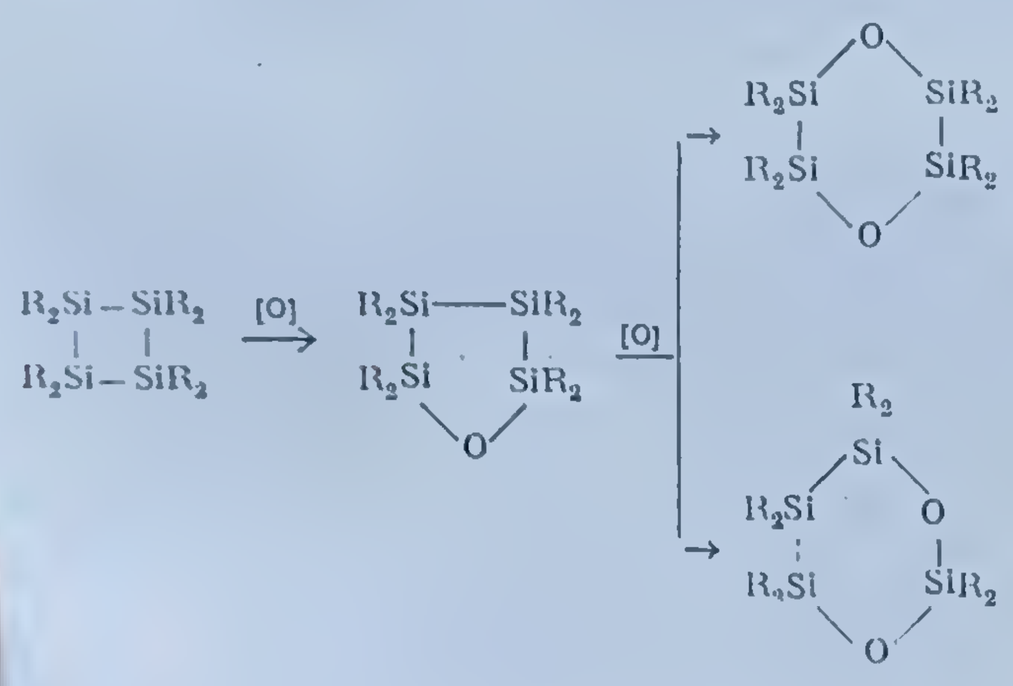
clorurii de aluminiu anhidre au loc îngustări de ciclu (R = = CH_3) :



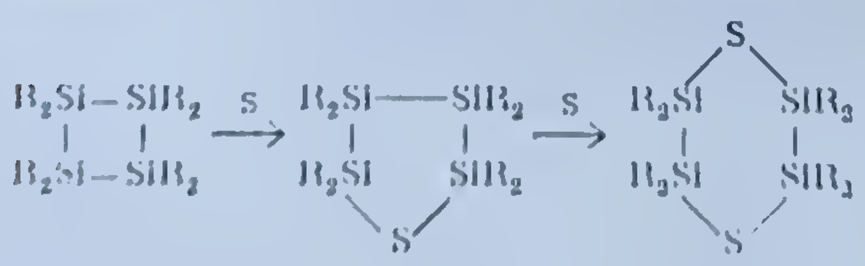
Metalele alcaline, halogenii şi unele halogenuri deschid ciclul formînd organosilani liniari (R = C_6H_5) :



Prin oxidarea controlată a c. (cu nitrobenzen sau acid peroxoacetic) se pot insera atomi de oxigen în ciclu, rezultînd ciclooxasilani :

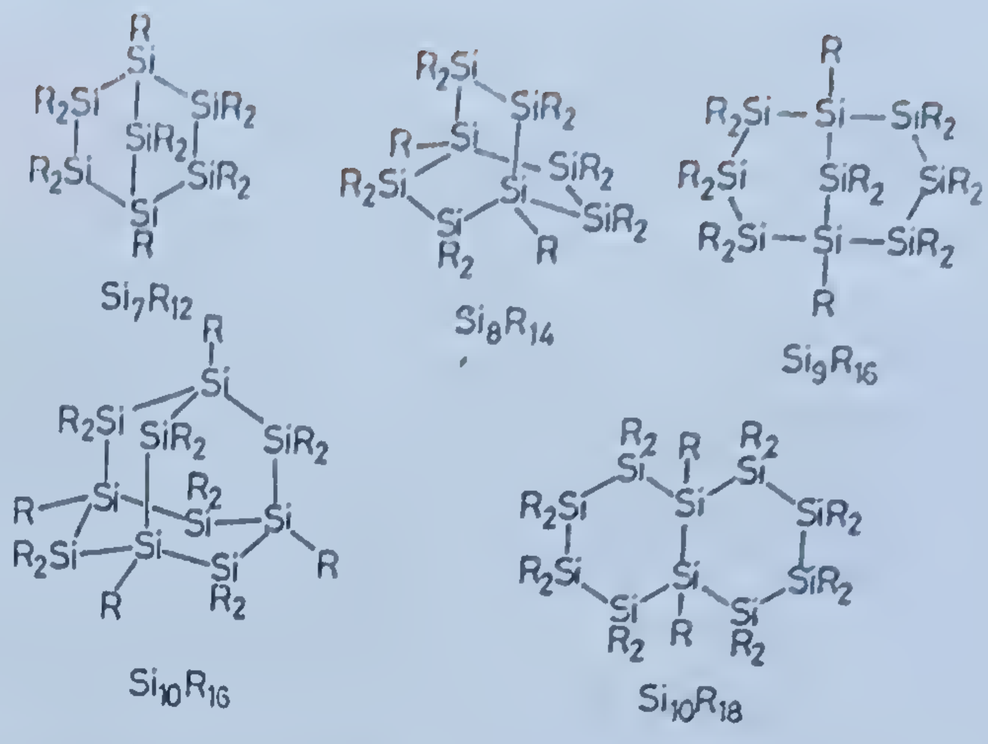


În mod analog prin reacţia cu sulf se formează heterociclurile corespunzătoare :



O reacţie remarcabilă a c. ($R = CH_3$) este formarea de ioni-radicali prin reacţie cu metale alcaline la —95°C în tetrahidrofuran. *Spectrul de rezonanţă electronică de spin* al $(SiMe_2)_6$ demonstrează că *electronul suplimentar este delocalizat pe toţi cei 6 atomi ai siliciului din ciclu.*

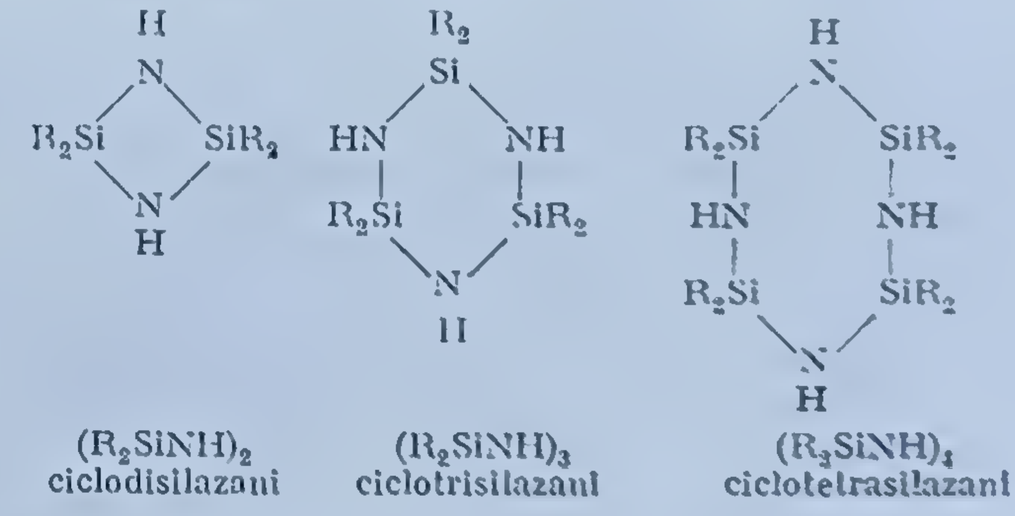
Compuşi policiclici. Dacă reacţionează un amestec de di- şi tri- clorsilani cu aliaj sodiu-potasiu în tetrahidrofuran se formează silani policiclici, de compoziţii diferite : au fost izolaţi Si_7R_{12}, Si_8R_{14}, Si_9R_{16}, $Si_{10}R_{16}$, $Si_{10}R_{18}$ etc. cu structurile următoare ($R = CH_3$) :



Silanii policiclici au fost mai puţin cercetaţi.

Bibl. : Gilman, H., Schwebke, G. L., *Advan. Organomet. Chem.*, 1,90 (1964) ; Haiduc, I., *Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 1, Wiley Interscience, London, 1970, p. 52 ; West, R., Carberry, E., *Science, 189*, 179 (1975) ; Hengge, E., *Topics Current Chem., 51*, 1 (1976) ; Ishikawa, M., Kumada, M., *Advan. Organomet. Chem., 19*, 51 (1981).

CICLOSILAZANI, heterocicluri anorganice formate prin alternarea atomilor de siliciu şi azot. Se cunosc mai ales derivaţi organici ai c., cu grupări organice la siliciu, uneori şi la azot. Au fost sintetizaţi compuşi cu cicluri tetra-, hexa- şi octaatomice $(SiN)_n$ ($n = 2, 3, 4$)



$(R_2SiNH)_2$ ciclodisilazani — $(R_2SiNH)_3$ ciclotrisilazani — $(R_2SiNH)_4$ ciclotetrasilazani

Primii c. au fost preparaţi în 1948 de S. D. Brewer şi C. P. Haber, care au obţinut un amestec uşor separabil de trimer şi tetramer, în reacţia dintre dimetildiclorsilan şi amoniac, în soluţie benzenică ($R = CH_3$) :

$$R_2SiCl_2 + 3\,NH_3 \rightarrow 1/n\,(R_2SiNH)_n + 2\,NH_4Cl$$

$$n = 3,4$$

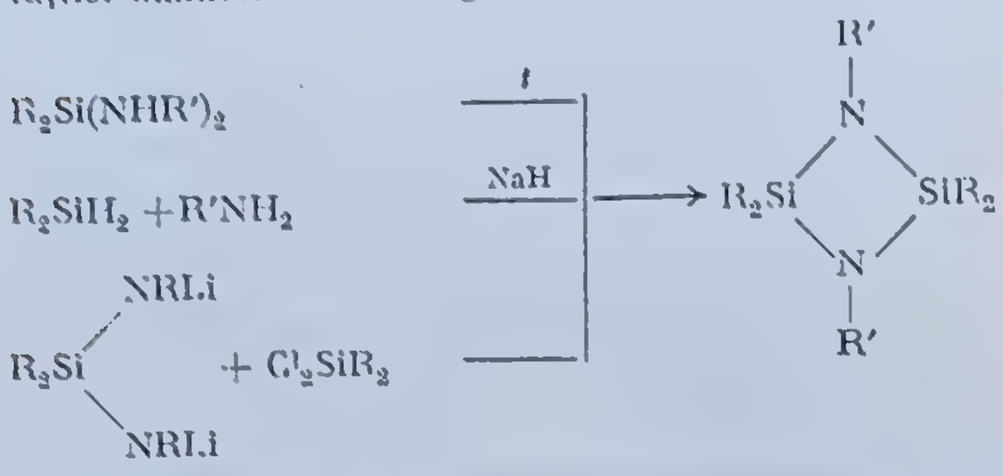
În mod identic decurge reacţia de amonoliză a altor organodiclorsilani, proporţia dintre trimer (ciclotrisilazan) şi tetramer (ciclotetrasilazan) variind în funcţie de natura grupărilor organice şi a condiţiilor de reacţie. De obicei predomină trimerul, care, în unele cazuri este singurul produs. C. se mai formează în reacţiile organodiclorsilanilor cu amine primare şi la piroliza diorganobis(alchilamino)silanilor :

$$R_2SiCl_2 + 3R'NH_2 \rightarrow 1/3\,(R_2SiNR')_3 + 2\,R'NH_2{\cdot}HCl$$

$$R_2Si(NHR')_2 \xrightarrow{t} 1/3\,(R_2SiNR')_3 + R'NH_2$$

Ciclodisilazanii se formează în reacţii de condensare termică ale diaminosilanilor, în reacţiile diorganosilanilor cu amine în prezenţa hidrurii de sodiu sau prin condensarea N-litiuderi-

vaților aminosilanici cu organodiclorsilani :



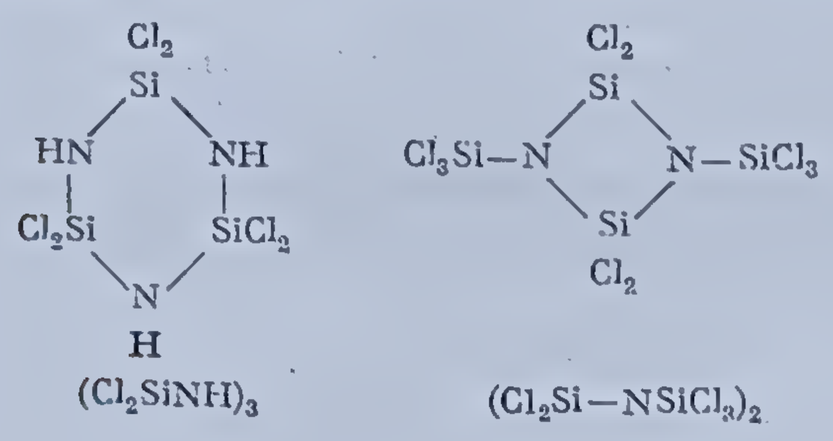
Derivați anorganici ai c. sînt mai puțin cunoscuți. Un trimer ciclic $(Cl_2SiNH)_3$ se obține cu randament mic în reacția de amonoliză a tetraclorurii de siliciu, în condiții strict controlate :

$$3\ SiCl_4 + 9\ NH_3 \rightarrow (Cl_2SiNH)_3 + 6\ NH_4Cl$$

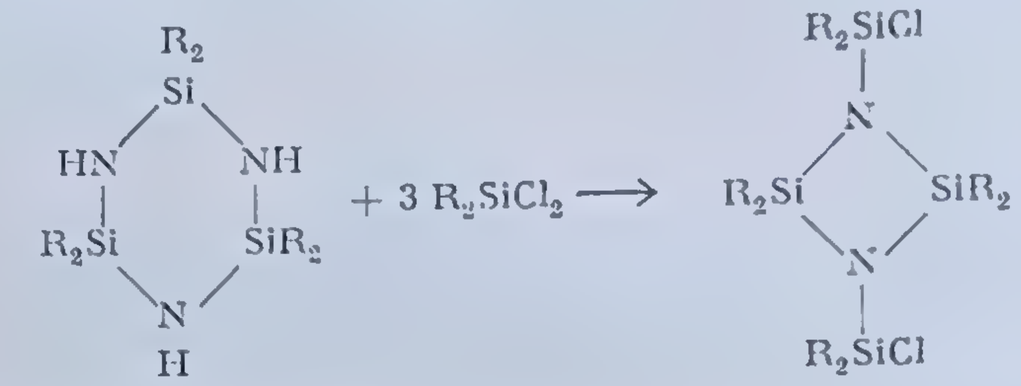
iar un derivat ciclodisilazanic, $(Cl_2Si{-}NSiCl_3)_2$, se formează într-o reacție neașteptată dintre hexaclorodisilazan și reactivi litiu-organici :

$$2\ Cl_3Si - NH - SiCl_3 + 2\ LiR \rightarrow (Cl_2Si{-}NSiCl_3)_2 + 2\ LiCl + 2\ RH$$

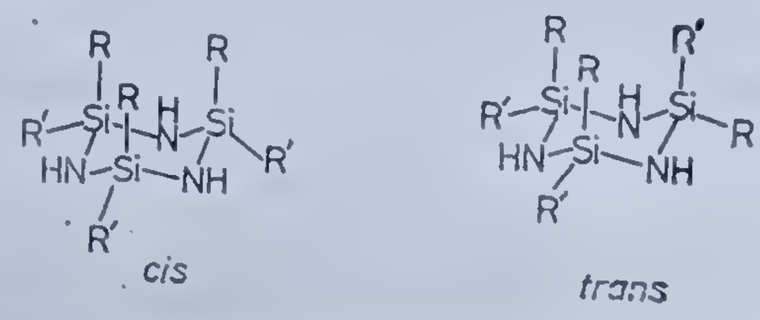
Structura celor doi derivați anorganici este ilustrată în formulele următoare :



C. sînt compuși foarte stabili termic, sensibili la acți unea apei, mai ales în mediu acid (v. și tabelul 1). Spre deosebire de ciclosiloxani, nu polimerizează la încălzire, nici în prezența catalizatorilor. Printre cele mai interesante reacții ale c. se numără cele de regrupare moleculară, cu modificarea mărimii ciclului, care au loc sub acțiunea unor reactivi ca organoclorsilanii, de exemplu (R = CH_3) :



Structura moleculară a mai multor c. a fost confirmată prin difracția radiațiilor X. În ciclodisilazani, ciclul tetraatomic Si_2N_2 este plan, iar în ciclotrisilazani, ciclul Si_3N_3 adoptă conformația scaun, ceea ce dă naștere la perechi de izomeri *cis-trans* în cazul derivaților cu grupări diferite la siliciu, de exemplu :



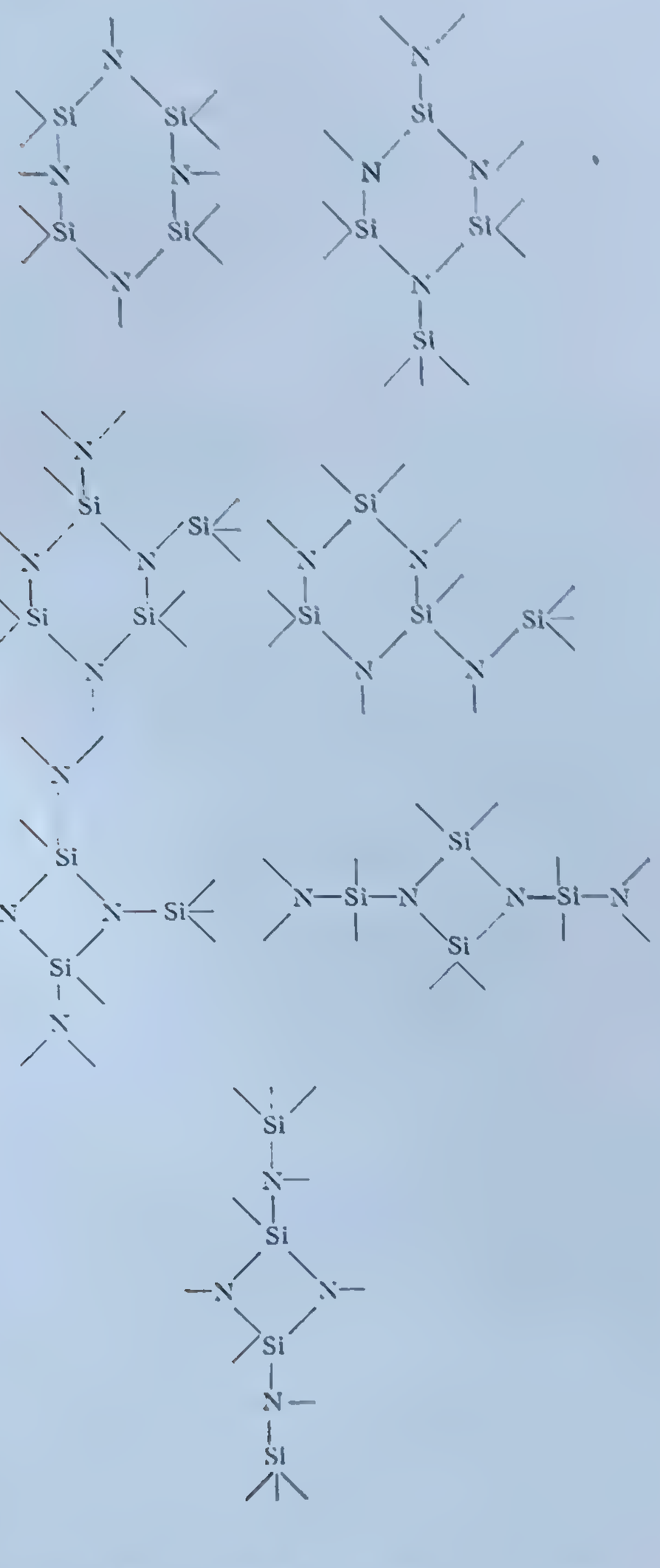
Singurul ciclotetrasilazan investigat prin metoda roentgenografică este tetramerul $[(CH_3)_2SiNH]_4$, care prezintă o situație unică : ciclul Si_4N_4 adoptă două conformații diferite, „scaun" și „vană" în același cristal fiind prezente ambele tipuri de molecule în proporție egală. Astfel, cristalul este un amestec 1 :1 de doi izomeri conformaționali. Ușurința cu care se pot

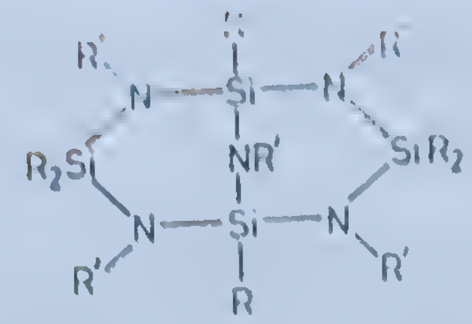
Tabelul 1

Proprietățile fizice ale ciclosilazanilor

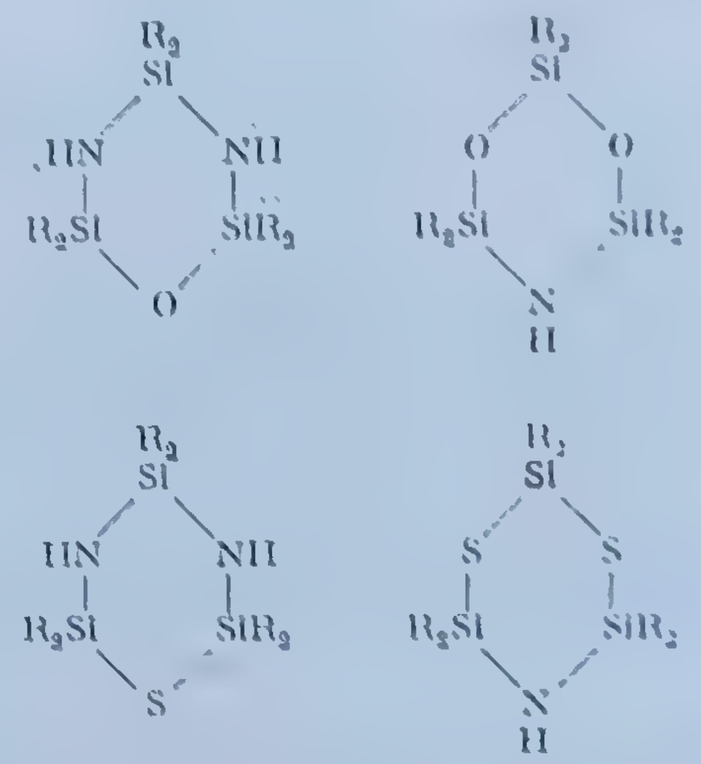
Compus	p.t. °C	p.f. °C/mm Hg	n_D^{20}	d_4^{20}
Ciclodisilazani $(R_2SiNR')_2$				
$R=Cl$; $R'=SiCl_3$	84			
$R=CH_3$; $R'=CH_3$	16	52/51	1,4210	0,8403
$R'=C_2H_5$		98/82	1,4250	
$R'=C_6H_5$	252	210/720		
$R'=Si(CH_3)_3$	43	85...86/7	1,4237	0,998
$R=C_6H_5$; $R'=CH_3$	210			
$R'=C_2H_5$	196			
$R'=C_6H_5$	358			
Ciclotrisilazani $(R_2SiNR')_3$				
$R=Cl$; $R'=H$	164	70...80/1(subl.)		
$R=CH_3$; $R'=H$	−10	188	1,4448	0,9196
$R'=CH_3$	36	91/12		
$R'=C_2H_5$		99/1	1,4600	0,9162
$R'=Si(CH_3)_3$	−43	145/0,9	1,4823	0,940
$R=OCH_3$; $R'=H$	186	115/1		
$R=OC_2H_5$; $R'=H$	90	130/1		
$R=terț\text{-}C_4H_9O$; $R'=H$	100...101			
Ciclotetrasilazani $(R_2SiNR')_4$				
$R=CH_3$; $R'=H$	97	225		
$R=C_2H_5$; $R'=H$	16	100...102/10	1,4769	0,9521
$R=iso\text{-}C_3H_7$; $R'=H$		191/2		
$R=OC_6H_5$; $R'=H$	120,5			

construi schelete moleculare prin alternarea siliciu-azot dă naștere unei mari diversități de structuri posibile. Astfel pentru scheletul de compoziție Si_4N_4 se pot construi mai multe structuri izomere, practic toate realizate în prezent în diverși derivați organici, prin metode preparative adecvate.





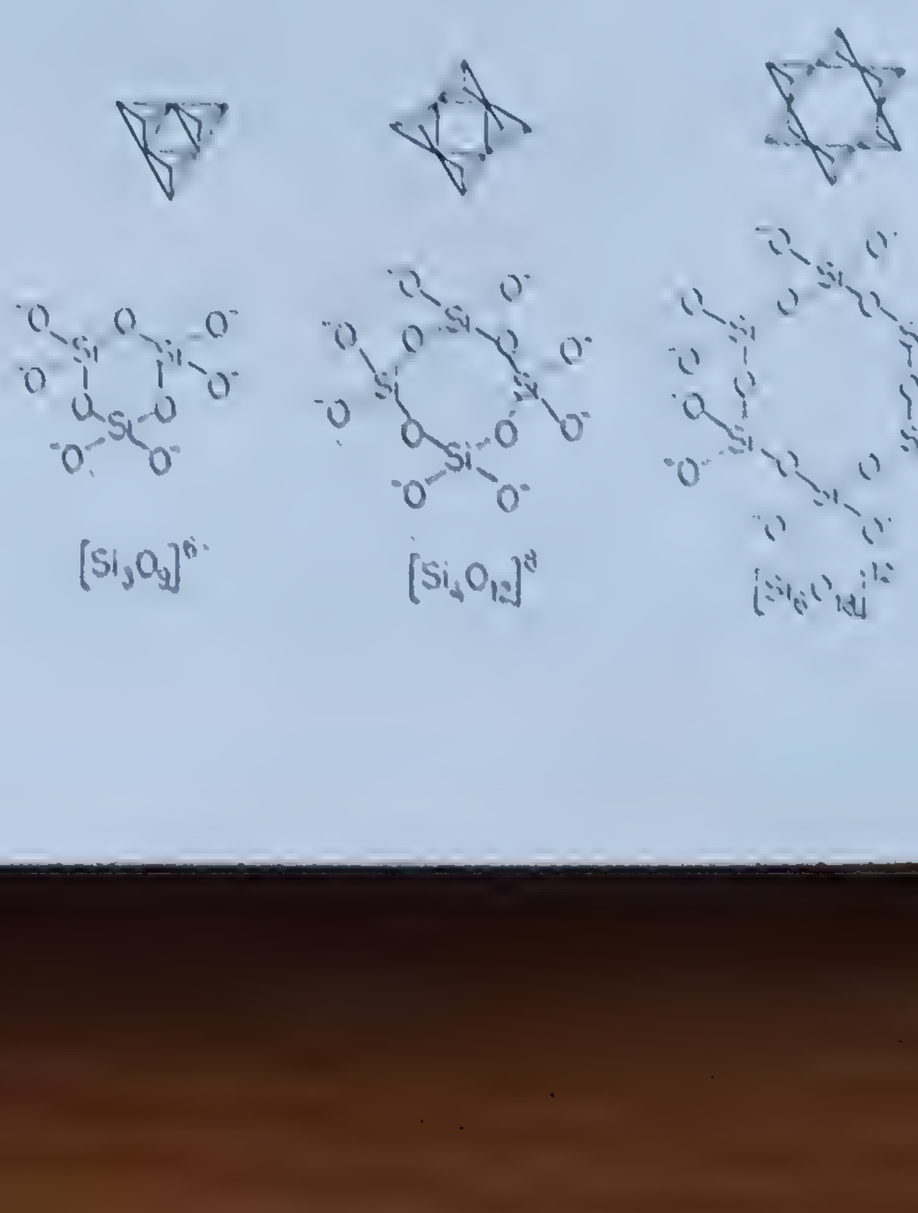
Înlocuirea parțială a siliciului din c. cu bor, germaniu, fosfor, arsen etc. dă naștere unui număr considerabil de hetero-ciclosilazani. Azotul poate fi de asemenea substituit parțial cu oxigen sau sulf, rezultînd ciclosilazoxani și ciclosiltiazani:



Chimia heterociclurilor anorganice cu siliciu-azot a devenit un capitol vast al chimiei siliciului.

Bibl.: Haiduc, I., în *Studii Cercet. Chim.*, *15* (1967) 71; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 1, Wiley Interscience, London 1970, p. 365; Wannagat, U., în *Chem. Ztg.*, *97* (1973) 105; Zhinkin, D. Ia., Vareshkin, Iu. M., Morgunova, M. M., în *Uspehi Him.*, *49*, (1980) 2314; *50* (1981) 2212.

CICLOSILICAȚI, clasă de silicați naturali sau sintetici, conținînd anioni ciclici de compoziția $[Si_nO_{3n}]^{2n-}$ ($n = 3, 4$ sau 6), formați dintr-un număr de n tetraedre SiO_4 unite prin cîte două vîrfuri comune într-un inel:



O altă consecință este formarea de compuși policiclici cu schelet Si—N, cum sînt:

în tabelul 1 sînt prezentate cîteva exemple de c. identificați prin determinări structurale roentgenografice. Pînă în prezent nu au fost identificați c. formați din cinci tetraedre SiO_4,

Tabelul 1

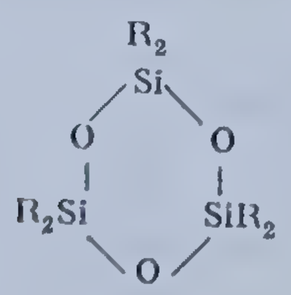
Ciclosilicați

Anion	Mineral	Compoziție
$[Si_3O_9]^{6-}$	benitoit	$BaTi[Si_3O_9]$
	catapleit	$Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot H_2O$
	eudialit	$(Na, Ca, Fe)_6Zr[OH, Cl][Si_3O_9]_2$
	stillwellit	$Ce_3[B_3O_6][Si_3O_9]$
	tritomit	$Ca_3(La, Ce)_3Zr_6[F_6,(BO_3)_3][Si_3O_9]_2$
$[Si_4O_{12}]^{8-}$	axinit	$Ca(Fe, Mn)Al_2[OH,BO_3][Si_4O_{12}]$
	baotit	$Ba_4(Ti, Nb)_8Cl[Si_4O_{12}]$
	kainosit	$Ca_2(Ce, Y)_2[CO_3][Si_4O_{12}] \cdot H_2O$
	neptunit	$Na_2(Fe, Mn)Ti[Si_4O_{12}]$
	sintetic	$K_4H_4[Si_4O_{12}]$
$[Si_6O_{18}]^{12-}$	beril	$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$
	dioptaz	$Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$
	lovozerit	$Na_2Zr[Si_6O_{12}(OH)_6]$
	turmalină	$(Na, Ca)(Li,Al)_3Al_6[(OH)_4(BO_3)_3] \cdot [Si_6O_{18}]$

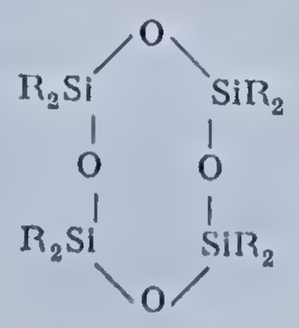
deși ciclul decaatomic Si_5O_5 este cunoscut în derivați organici (ciclosiloxani). Se observă din tabel că c. sînt minerale mai puțin comune; cele mai cunoscute sînt berilul, dioptazul și turmalina. V. și *Silicați*.

Bibl.: Strunz, H., *Mineralogische Tabellen*, Akademie Verlag, Leipzig, 1957; Eitel, W., *Silicate Science. Silicate Structures*, vol. 1, Academic Press, London, 1964.

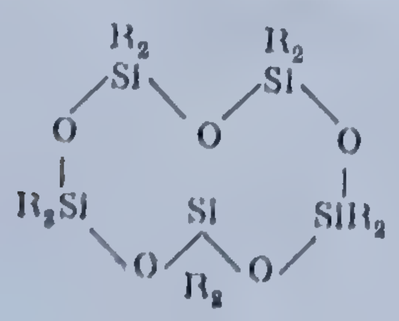
CICLOSILOXANI, clasă de combinații derivînd de la heterocicluri anorganice formate prin alternarea atomilor de siliciu și oxigen, de formulă generală $(R_2SiO)_n$, unde R = H, Cl, Br, alchil, aril, $n = 3, 4, 5, 6 \ldots 25$. Exemple tipice sînt trimerii ($n = 3$, ciclotrisiloxani), tetramerii ($n = 4$, ciclotetrasiloxani), pentamerii ($n = 5$, ciclopentasiloxani) etc. Deși au fost ocazional menționați în literatura de specialitate, existența dimerilor nu este încă deplin dovedită.



$(R_2SiO)_3$
ciclotrisiloxan



$(R_2SiO)_4$
ciclotetrasiloxan

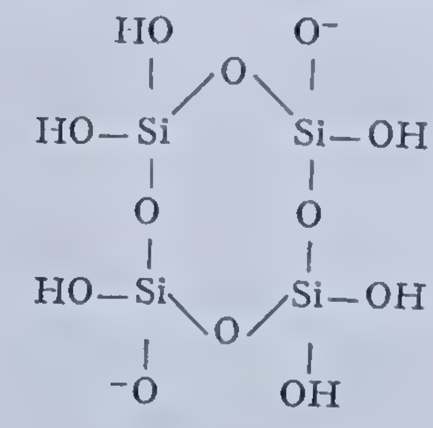


$(R_2SiO)_5$
ciclopentasiloxan

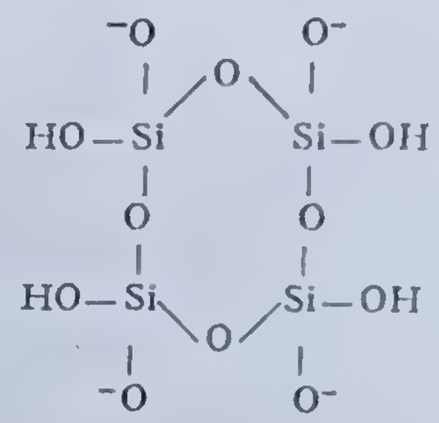
Preparare. C. nesubstituiți $(H_2SiO)_n$ ($n = 4, 5, 6, \ldots, 23$) se formează la hidroliza diclorsilanului, H_2SiCl_2; stabilitatea lor scade în ordinea hexamer > pentamer > tetramer, iar trimerul nu a putut fi izolat.

$$n\,H_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow 1/n\,(H_2SiO)_n + 2\,HCl$$

Derivații clourați $(Cl_2SiO)_n$ ($n = 3, 4$) se formează la oxidarea tetraclorurii de siliciu la temperaturi înalte cu oxigen elementar, sau prin sinteză directă din siliciu elementar, clor și oxigen, alături de siloxani liniari $Cl_{2n+2}Si_nO_{n-1}$. În soluțiile apoase de acid silicic, proaspăt obținute, sînt prezenți hidroxiderivații c. (R = OH), sub formă de anioni derivați prin disociere parțială, de tipul $[Si_4O_6(OH)_6]^{2-}$ și $[Si_4O_8(OH)_4]^{4-}$.



$[Si_4O_6(OH)_6]^{2-}$



$[Si_4O_8(OH)_4]^{4-}$

Anionii $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$ și $Si_6O_{18}^{12-}$ prezenți în ciclosilicați (v. *Ciclosilicați*) derivă, de asemenea, de la hidroxociclosiloxani. Mult mai bine studiați sînt derivații organici ai c. (organociclosiloxani), care se pot obține prin orice reacție de formare a legăturilor Si—O—Si, atuci cînd substanțele inițiale sînt diorganoderivați ai siliciului. Dintre aceste reacții fac parte:

— hidroliza diorganodiclorsilanilor, dialcoxosilanilor, diacetoxisilanilor sau a diaminosilanilor:

$$R_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow 1/n\,(R_2SiO)_n + HCl$$

$$R_2Si(OR')_2 + H_2O \rightarrow 1/n\,(R_2SiO)_n + 2\,R'OH$$

$$R_2Si(OCOR')_2 + H_2O \rightarrow 1/n\,(R_2SiO)_n + 2\,R'COOH$$

$$(R = CH_3)$$

$$R_2Si(NRR')_2 + H_2O \rightarrow 1/n\,(R_2SiO)_n + 2\,HNRR'$$

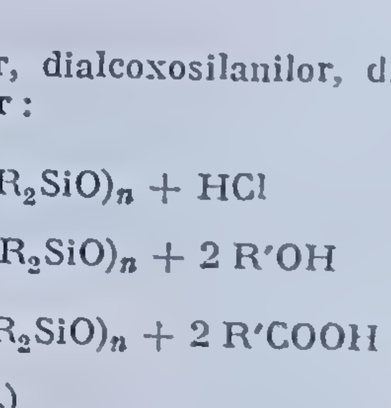
condensarea diorganosilandiolilor:

$$R_2Si(OH)_2 \xrightarrow{t} 1/n\,(R_2SiO)_n + H_2O$$

reacțiile dintre diorganosilandioli și organoclorsilani sau dialcoxisilani, care permit sinteza derivaților cu substituenți diferiți, de exemplu:

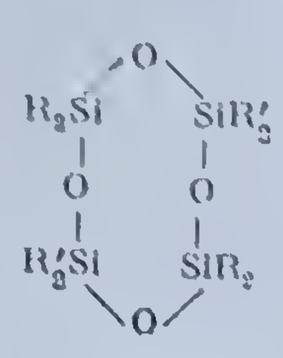
$$2\,R_2Si(OH)_2 + 2\,R'SiCl_3 \xrightarrow{Py}$$

$$R = C_6H_5,\quad R' = CH_3$$

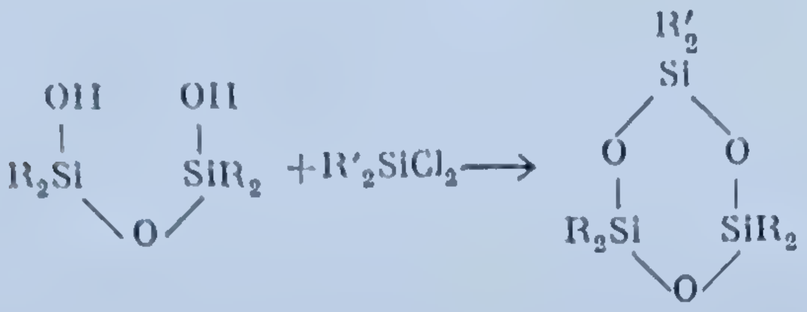


$$2\,R_2Si(OH)_2 + 2\,R'_2Si(OR'')_2 \xrightarrow[-R''O]{}$$

$$R = C_6H_5,\quad R' = CH_3,\quad R'' = C_2H_5$$



Dihidroxisiloxanii reacționează analog :



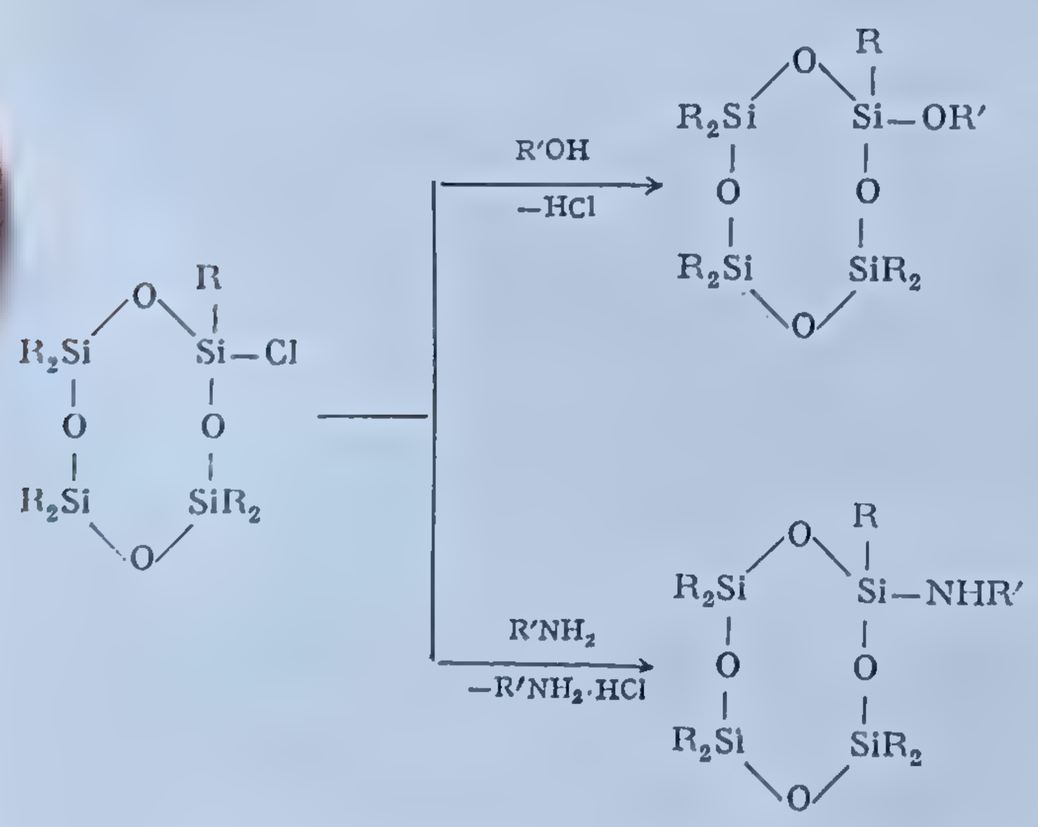
$$R = CH_3,\ C_6H_5, \quad R' = CH_3 \text{ etc.}$$

Importanță industrială prezintă hidroliza dimetildiclorsilanului, $(CH_3)_2SiCl_2$, cînd se formează un amestec de polidimetilciclosiloxani $[(CH_3)_2SiO]_n$, în care predomină tetramerul ($n = 4$). Acest amestec servește ca materie primă în sinteza cauciucului siliconic, a uleiurilor siliconice și a altor materiale polimere.

Reacții. C. sînt compuși reactivi, care participă la o mare varietate de transformări, cu păstrarea ciclului siloxanic (substituție, adiție, reacții în catena laterală organică) sau reacții cu deschiderea ciclului (scindări complete ale nucleului ciclosiloxanic, deschideri de ciclu cu formare de oligomeri liniari, polimerizări, rearanjări moleculare).Reacțiile de substituție pot fi ilustrate prin înlocuirea hidrogenului ($R = CH_3$, C_2H_5, $n = 3-7$) :

$$(RHSiO)_n + n\ Cl_2 \rightarrow (RClSiO)_n + n\ HCl$$

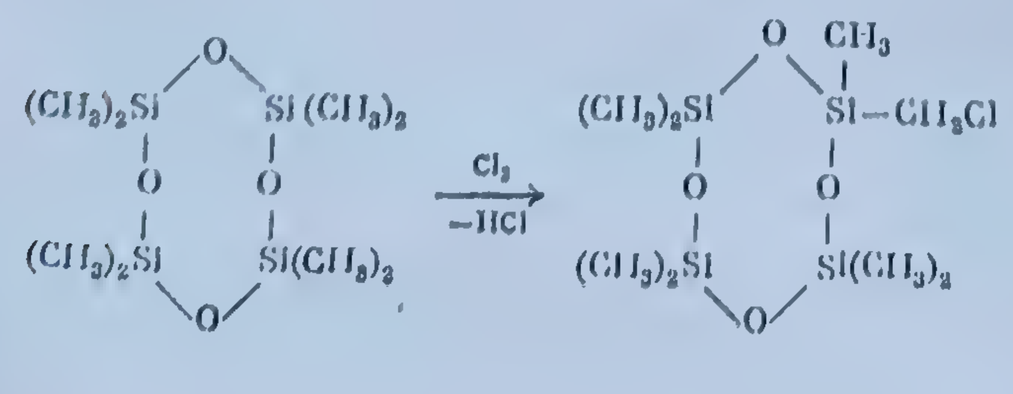
sau a clorului :



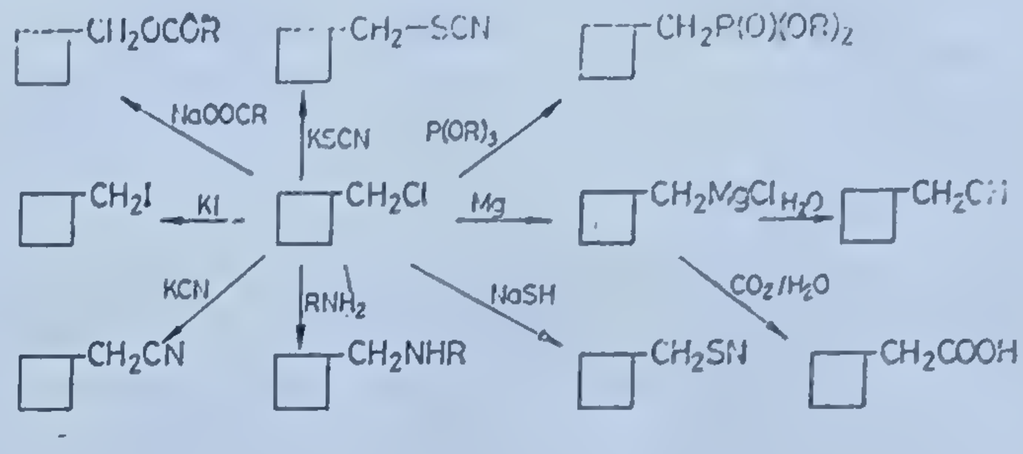
Reacții de adiție au loc între c. care conțin legături Si—H și olefine, în prezența H_2PtCl_6 drept catalizator ($n = 3-6$) :

$$(RHSiO)_n + n\ H_2C{=}CHR' \xrightarrow{\text{catal.}} [R(R'CH_2CH_2)SiO]_n$$

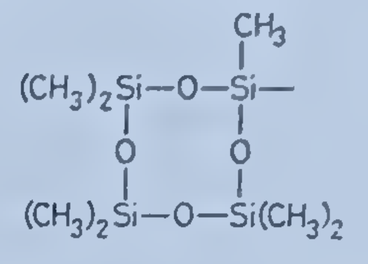
Un exemplu de reacție în catena laterală organică îl oferă clorurarea octametilciclotetrasiloxanului, care conduce la un derivat clormetilic, capabil de substituții ulterioare :



În mod schematic reacțiile de substituție a derivatului clormetilic sînt ilustrate de exemplele următoare :



unde =



Scindarea completă a c. are loc sub acțiunea reactivilor care atacă legătura Si—O—Si : acid fluorhidric, acid sulfuric, hidrură de litiu și aluminiu, reactivi organometalici, hidroxid de sodiu etc.

$$1/n\ (R_2SiO)_n + 2\ HF \rightarrow R_2SiF_2 + H_2O$$

$$1/n\ (R_2SiO)_n + 2\ H_2SO_4 \rightarrow R_2Si(OSO_3H)_2 + H_2O$$

$$2/n\ (R_2SiO)_n + LiAlH_4 \rightarrow 2\ R_2SiH_2 + LiAlO_2$$

$$1/n\ (R_2SiO)_n + R'MgX \rightarrow R'R_2SiOMgX \xrightarrow{H_2O} R'R_2SiOH$$

$$1/n\ (R_2SiO)_n + R'Li \rightarrow R'R_2SiOLi \xrightarrow{H_2O} R'R_2SiOH$$

$$1/n\ (R_2SiO)_n + AlR_3 \rightarrow R_3Si—O—AlR_2$$

Aceiași reactivi, în raporturi stocchiometrice mai mici, pot produce scindarea ciclului siloxanic într-un singur punct (cu ruperea unei singure legături Si—O) formîndu-se oligomeri liniari, ca în următoarele exemple :

$$(R_2SiO)_4 + 2\ NaOH \rightarrow NaO(R_2SiO)_4Na \xrightarrow[H_2O]{CH_3COOH} \rightarrow HO(R_2SiO)_4H$$

$$(R_2SiO)_4 + AlR_3 \rightarrow R(R_2SiO)_4AlR_2$$

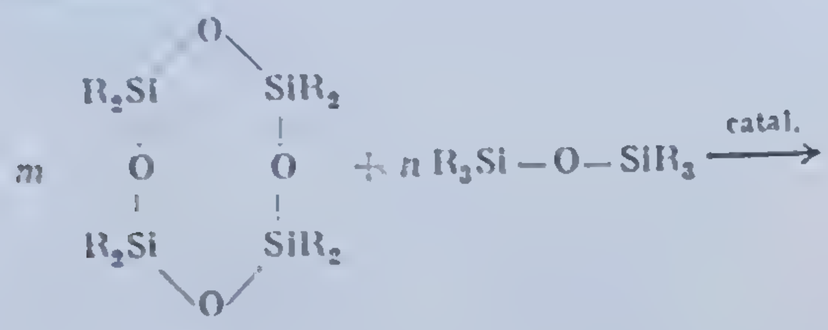
În unele cazuri se formează un amestec de oligomeri liniari, în reacții termice de echilibrare, catalizate de $AlCl_3$, ca de exemplu :

$$(R_2SiO)_4 + R_2SiCl_2 \xrightarrow[AlCl_3]{t} Cl(R_2SiO)_nSiR_2Cl \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

$$(R_2SiO)_3 + R_2SiCl \xrightarrow[AlCl_3]{t} R_2SiO(R_2SiO)_n\ SiR_2Cl \qquad n = 1, 2$$

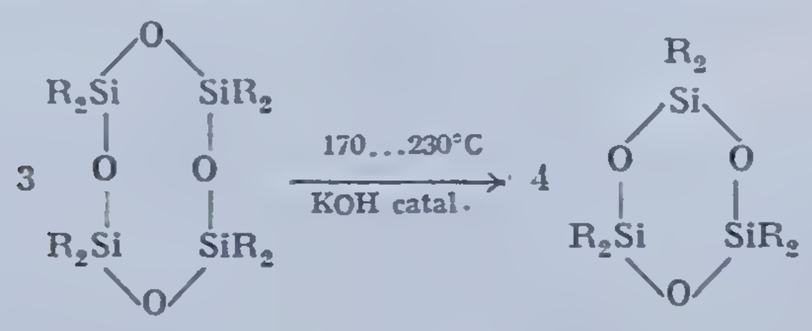
O reacție de acest tip între organociclosiloxani (de obicei tetramerul metilsubstituit) și hexaorganodisiloxani este utilizată pentru prepararea uleiurilor siliconice. Lungimea catenei poate fi controlată prin raportul stocchiometric $m:n$ dintre

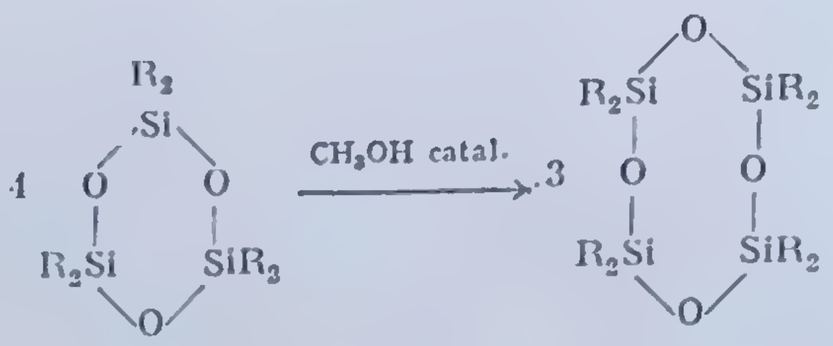
c. și disiloxan :



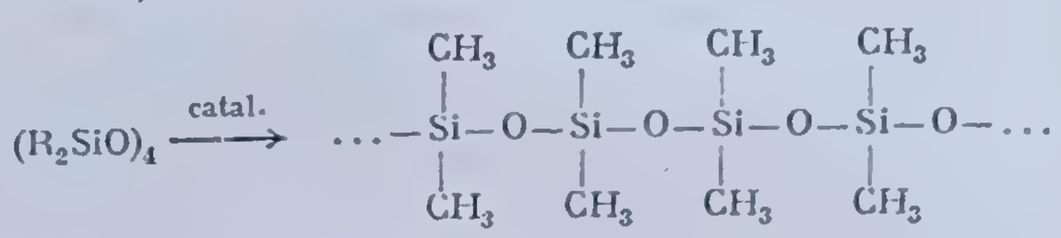
$R = CH_3$ $\quad m = 1,\ n = 1,\ x = 4$
$\quad\quad\quad\quad m = 1,\ n = 2,\ x = 2$
$\quad\quad\quad\quad m = 1,\ n = 4,\ x = 1$

Rearanjări moleculare, cu modificarea mărimii ciclului, au loc sub acțiunea temperaturilor ridicate în prezența unor cantități catalitice de alcalii (îngustare de ciclu) sau la păstrare sau încălzire în metanol (lărgire de ciclu) ($R = CH_3$) :





Cea mai importantă reacție a c. este polimerizarea prin deschidere de ciclu, care are loc la încălzire în prezența unor cantități catalitice de acizi sau baze ($R = CH_3$) :



Capacitatea de polimerizare depinde de natura grupării R și de mărimea ciclului. Cel mai reactiv este trimerul, urmat de tetramer. Reactivitatea scade în ordinea :

$$CH_3 > C_2H_5 > C_6H_5 > ClC_6H_4$$

Reacția de polimerizare a c. este utilizată în sinteza polimerilor siliconici. În tabelul 1 sînt prezentate proprietățile fizice ale c.

Tabelul 1

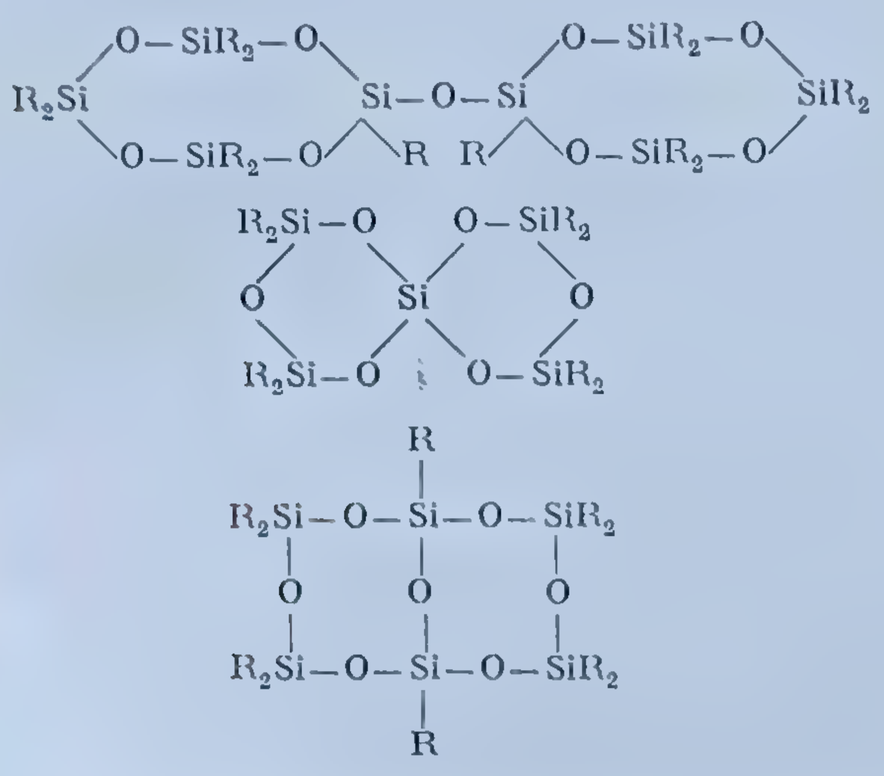
Proprietățile fizice ale ciclosiloxanilor

Compus			p.t. °C	p.f. °C/mm Hg	$n(t)$	$d(t)$
Derivați anorganici						
$(H_2SiO)_4$				76...78		
$(H_2SiO)_5$				106...108		
$(H_2SiO)_6$				42...43/15		
$(Cl_2SiO)_3$			43,5			
$(Cl_2SiO)_4$			77	198...202		
$(Cl_2SiO)_5$			96...97			
$(Br_2SiO)_4$			123	297		
Organociclotrisiloxani $(RR'SiO)_3$						
$R=CH_3$	$R'=H$			93,8	1,3770(20)	0,9677(20)
	CH_3		64,5	134		
	C_2H_5			197,5/767	1,4110(20)	0,9360(20)
	C_6H_5	*cis*	99,5	165...185/1,5		
	C_6H_5	*trans*	39,5	190,5/1,5		
$R=C_2H_5$	$R'=C_2H_5$		14	246/750	1,4308(25)	0,9555(20)
$R=C_6H_5$	$R'=C_6H_5$		188...189	290...300/1,5		
Organociclotetrasiloxani $(RR'SiO)_4$						
$R=CH_3$	$R'=H$		—69	134,5	1,3870(20)	0,9912(20)
	CH_3		17,35	175,8	1,3968(20)	0,9561(20)
	C_2H_5		—43	243/767	1,4164(20)	0,9450(20)
	C_6H_5		99	237/1,5		
$R=C_2H_5$	$R'=C_2H_5$		—50	295/750	1,4340(20)	0,9594(20)
$R=C_6H_5$	$R'=C_6H_5$		201	330...340/1		
Organociclosiloxani superiori $(R_2SiO)_n$						
$R=CH_3$	$n=5$		—44	210	1,3982(20)	0,9393(30)
	$n=6$		— 3	245	1,4015(20)	0,9672(20)
	$n=7$		—32	154/20	1,4040(20)	0,9730(20)
	$n=8$		31,5	175/20	1,4060(20)	1,117
	$n=9$			188/20	1,4070(20)	
	$n=10$			150/1		
	$n=11$			169/1		
	$n=12$			189/1		

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5
Organoclorociclosiloxani $[(CH_3)ClSiO]_n$				
$n = 4$	76	220/745		
$n = 7$	—55	250		
$n = 6$	—10	276		
$n = 7$	—25	308		
Alcoxociclosiloxani $[(RO)_2SiO]_n$				
$R = C_2H_5$ $n = 4$	8	125/0,3	1,4016(20)	1,0972(20)
$R = iso\text{-}C_3H_7$ $n = 4$		235...240/15		1,053(20)
$R = n\text{-}C_4H_9$ $n = 4$		205...210/2	1,4186(20)	0,9038(20)
$R = iso\text{-}C_4H_9$ $n = 4$		256...260/15		0,977(20)
$R = C_2H_5$ $n = 5$		150/0,3	1,4042(20)	1,1039(20)

Derivaţi policiclici. Se cunosc compuşi policiclici care conţin mai multe cicluri siloxanice în moleculă, având 0, 1, 2 sau mai mulţi atomi de siliciu comuni:



O familie de siloxani policiclici cu structuri interesante poliedrice, organosilsesquioxanii $(RSiO_{1,5})_n$ ($n = 6, 8, 10, 12$) se obţin prin hidroliza organotriclorsilanilor:

$$n\,RSiCl_3 + 1{,}5\,nH_2O \rightarrow (RSiO_{1,5})_n + 3n\,HCl$$

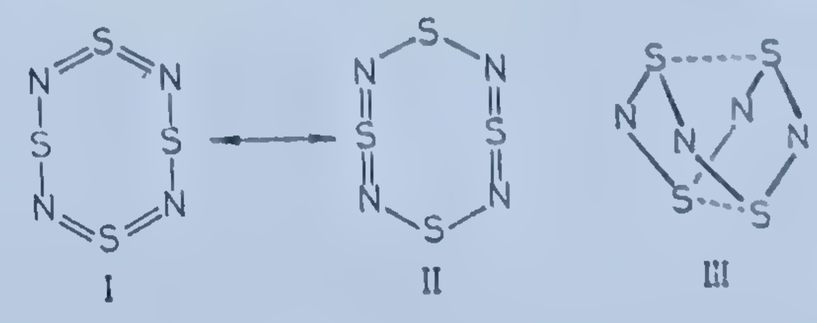
Structura acestora poate fi reprezentată schematic prin poliedre, în care fiecare latură reprezintă o grupare R—Si—O—Si—R:

$(RSiO_{1,5})_6$ $(RSiO_{1,5})_8$ $(RSiO_{1,5})_{10}$ $(RSiO_{1,5})_{12}$

Prin polimerizarea siloxanilor policiclici se obţin polimeri cu structuri ramificate tridimensionale (răşini siliconice).

Bibl.: Andrianov, K. A., Haiduc, I., Khananashvili, L. M., în *Uspehi Him.*, *32* (1963) 539; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 1, Wiley Interscience, London, 1970, p. 443; Johannson, O.K., Lee, C., în *Cyclic Monomers* (Edit. K. C. Frisch), Wiley, New York, 1972; Haiduc, I., *Chimia compuşilor metalorganici*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974; Sklover, V. E., Strukhov, Iu. T., în *Uspehi Him.*, *49*, (1980) 518.

CICLOTIAZENE, heterocicluri anorganice formate prin alternarea atomilor de sulf şi azot, conţinând formal legături duble S=N, care adesea sînt delocalizate. Principalul compus de acest tip este *ciclotetratiazena* (sin. *tetranitrura de tetrasulf*,) S_4N_4, combinaţie a cărei structură poate fi redată numai cu ajutorul formulelor de rezonanţă (I—II), deoarece toate legăturile S—N din ciclul octaatomic au lungime egală (1,62 Å), corespunzătoare unui caracter parţial de dublă legătură (indicînd o conjugare electronică în ciclu). Ciclul S_4N_4 nu este coplanar, atomii de sulf aflîndu-se în vîrfurile unui tetraedru, iar cei de azot în colţurile unui pătrat (III). Distanţele S...S (2,58 Å) sînt mai scurte decît suma razelor Van der Waals, indicînd o interacţiune slabă transanulară.



I II III

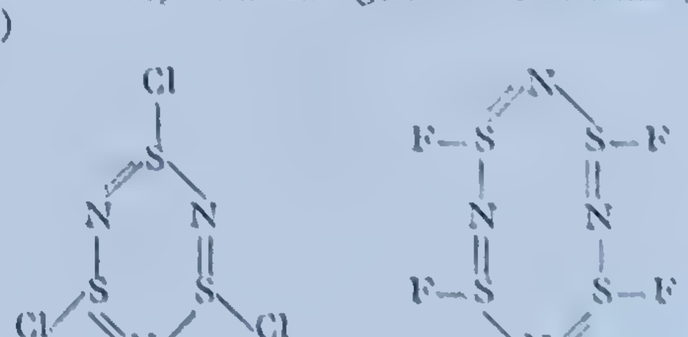
Ciclotetratiazena se prepară prin reacţia dintre diclorura de disulf şi amoniac, clorură de amoniu sau azidă de litiu:

$$6\,S_2Cl_2 + 4\,NH_3 \rightarrow S_4N_4 + S_8 + 12\,HCl$$

$$6\,S_2Cl_2 + 4\,NH_4Cl \rightarrow S_4N_4 + S_8 + 16\,HCl$$

$$2\,S_2Cl_2 + 4\,LiN_3 \rightarrow S_4N_4 + 4\,LiCl + 4\,N_2$$

Este un compus cristalin, oranj, p.t. 178°C, insolubil în apă, solubil în dioxan, sulfură de carbon, benzen şi alţi solvenţi organici. La lovire sau încălzire bruscă detonează violent. Un cation, $S_4N_4^{2+}$, cu structură plană (stabilită pe cale roentgenografică) se formează în reacţia dintre S_4N_4 cu exces de pentaclorură de stibiu $SbCl_5$, sau la tratarea $(ClSN)_3$ cu $SbCl_5$ şi se izolează sub forma sării $[S_4N_4]^{2+}[SbCl_6^-]_2$. Sarea aceluiaşi cation, $[S_4N_4]^{2+}[FSO_3]^-$, se formează la tratarea S_4N_4 cu $S_2O_6F_2$. C. formate prin alternarea legăturilor S—N simple şi duble, de tipul IV şi V (ciclotritiazene şi ciclotetratiazene substituite, sin. halogenuri de tritiazil, respectiv tetratiazil)



IV V

$(ClSN)_3$ $(FSN)_4$

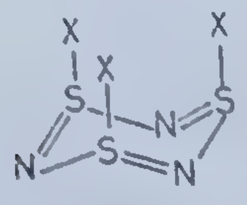
CICLOTIAZENE, heterocicluri anorganice formate prin alternarea atomilor de sulf şi azot, conţinînd formal legături

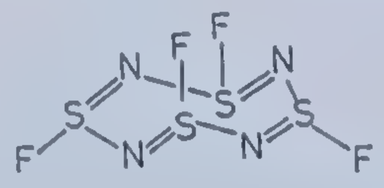
se formează prin reacţii ale S_4N_4. Astfel, prin clorurarea S_4N_4 (cu clor elementar sau cu clorură de sulfuril) rezultă ciclul

hexaatomic IV (probabil prin intermediul tetramerului $(ClSN)_4$ nestabil) :

$$3\ S_4N_4 + 6\ Cl_2 \rightarrow 4\ (ClSN)_3$$

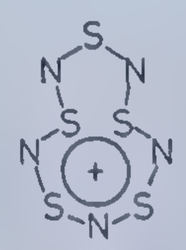
iar prin fluorurarea S_4N_4 cu difluorură de argint rezultă tetramerul V. Un trimer $(FSN)_3$ a fost preparat din cloroderivatul IV cu fluorură de argint în tetraclorură de carbon. Studii roentgenografice au stabilit că în $(ClSN)_3$ și $(FSN)_3$ ciclul S_3N_3 este neplan (conformație scaun), cu toți trei atomii de halogen situați axial. Distanțele S—N în ciclu sînt toate egale (1,605 Å în cloroderivat și 1,593 Å în fluoroderivat) :





În $(FSN)_4$ ciclul S_4N_4 are conformație neplană (tip baracă) cu alternare de legături S—N lungi (1,66 Å) și scurte (1,54 Å) indicînd absența conjugării. Sub acțiunea acidului clorhidric gazos, S_4N_4 formează ionul de ciclotetratiatritiazeniu $S_4N_3^+$ (structura VI), iar sub acțiunea clorurii de aluminiu anhidre, S_4N_4, se transformă în ionul ciclopentatiazeniu $S_5N_5^+$ (structura VII). În $S_4N_3^+X^-$ și $S_5N_5^+X^-$ ciclurile sulf-azot sînt coplanare.

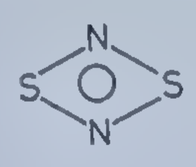
VI
$S_4N_3^+$



VII
$S_5N_5^+$

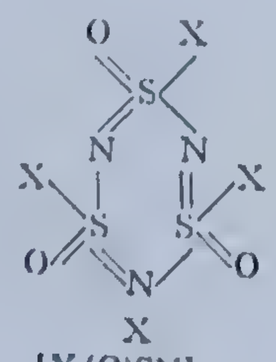
Un anion $S_3N_3^-$ cu structură plană (stabilită roentgenografic) se formează în reacția dintre S_4N_4 și azida de cesiu sau de tetraalchilamoniu. Descompunerea termică a S_4N_4 în condiții controlate (trecerea vaporilor la 200°C în vid înaintat peste vată de argint) conduce la cicloditiazenă, S_2N_2, care conține un ciclu tetraatomic (structura IX).

VIII
$S_3N_3^-$



IX
S_2N_2

O clasă importantă o constituie *oxociclotritiazenele* (structura X). Derivatul clorurat (X = Cl) (sin. clorura de sulfanur) se



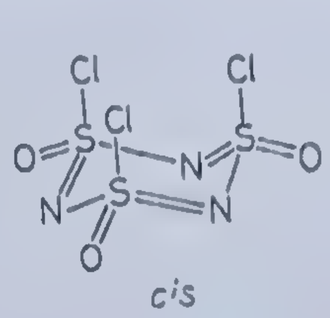
X
$[X(O)SN]_3$

prepară prin descompunerea termică a $Cl_3P{=}N{-}SO_2{-}Cl$ (clorura de triclorfosfazosulfonil) la 120°C în vid, sau prin oxidarea triclorociclotritiazenei (IV) cu trioxid de sulf :

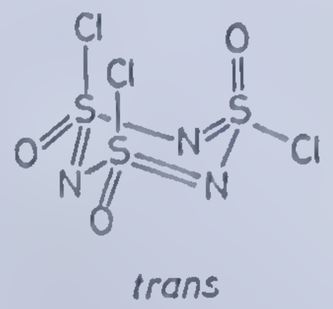
$$3\ Cl_3P{=}N{-}SO_2Cl \xrightarrow{120°C} [Cl(O)SN]_3 + 3\ OPCl_3$$

$$(ClSN)_3 + 3\ SO_3 \xrightarrow{140°C} [Cl(O)SN]_3 + 3\ SO_2$$

Compusul $[Cl(O)SN]_3$ există sub forma a doi izomeri *cis-trans*, cu p.t. 145°C și respectiv, 47°C. Prin studiu roentgenografic s-a stabilit că ciclul S_3N_3 are conformație scaun, cu distanțele S—N egale (1,564 Å), ceea ce sugerează o conjugare electronică în ciclu. Derivatul fluorurat $[F(O)SN]_3$ se obține prin tratarea cloro derivatului cu fluorură de potasiu în acetonitril.

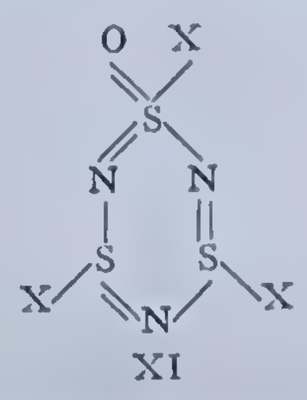


cis

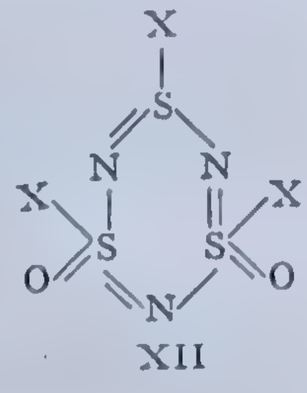


trans

Au fost descrise în literatura de specialitate și c. mixte, conținînd S(IV) și S(VI) în același heterociclu (XI, XII) :

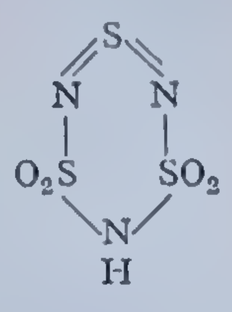


XI

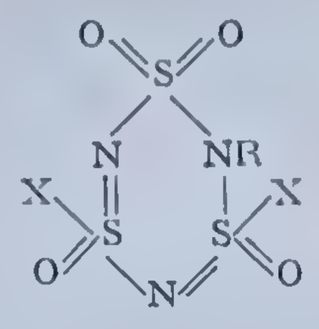


XII

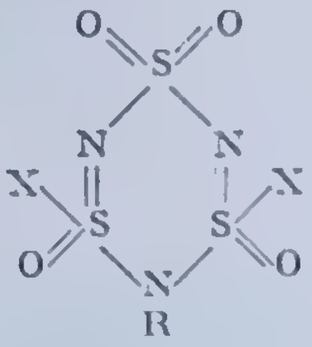
precum și ciclotritiatriazadiene (XII—XV) :



XIII



XIV



XV

C. constituie un capitol vast și deosebit de interesant al chimiei ciclurilor anorganice, bazat pe capacitatea remarcabilă a sulfului de a forma împreună cu azotul heterocicluri foarte variate.

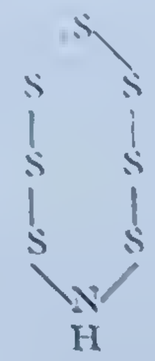
Reacțiile c. sînt adeseori imprevizibile, datorită ușurinței cu care scheletele moleculare sulf-azot se regrupează, cu modificarea mărimii ciclului. Totuși, după cum s-a văzut, se pot realiza frecvent și reacții de substituție cu păstrarea intactă a ciclului.

Bibl. : Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London, 1970, vol. 2, p. 908 ; Haiduc, I., în *Methodicum Chimicum, Band 7, Hauptgruppen-Elemente und deren Verbindungen* (edit. H. Zimmer, K. Niedenzu), G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976, p. 811 ; Haiduc, I., în *Annual Reports in Inorganic and General Syntheses-1976* (edit. H. Zimmer), Academic Press, New York, 1977, p. 350 ; Roesky, H. W., în *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *18* (1979) 91 ; Heal, H. G., *The Inorganic Heterocyclic Chemistry of Sulphur, Nitrogen and Phosphorus*, Academia Press, London, 1980 ; Chivers, T., *Cyclic sulphur-nitrogen compounds* în *Topics Current Chem.*, *102* (1982), 119.

CICLOTIAZANI, CICLOTIOIMIDE

CICLOTIOIMIDE, heterocicluri anorganice, conținînd sulf (II) și grupe NH, în diferite modalități de combinare.

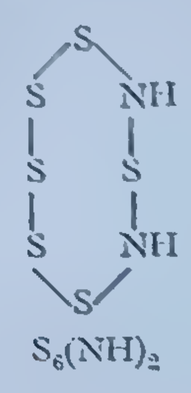
derivînd formal de la molecula ciclică S_8 prin înlocuirea parțială a sulfului cu azot :



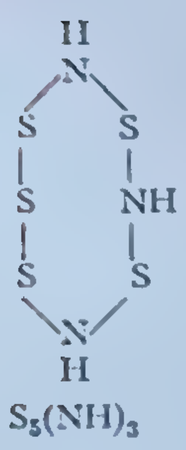
S_7NH
cicloheptatioimidă

$S_6(NH)_2$
1,5-ciclohexatiodiimidă

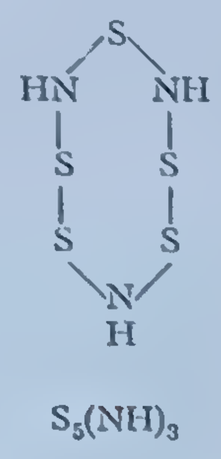
$S_6(NH)_2$
1,4-ciclohexatiodiimidă



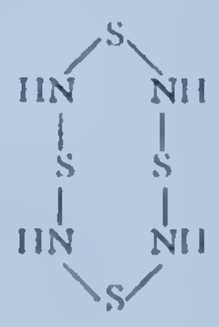
$S_6(NH)_2$
1,3-ciclohexatiodiimidă



$S_5(NH)_3$
1,3,5-ciclopentatiotriimidă



$S_5(NH)_3$
1,3,6-ciclopentatiotriimidă



$S_4(NH)_4$
ciclotetratioimidă

Cicloheptatioimida, S_7NH, se obține în reacția dintre diclorura de disulf, S_2Cl_2, și amoniac, într-un solvent inert, alături de ciclotetratiazenă, S_4N_4, produsul principal al reacției. *Ciclohexatiodiimidele* izomere, $S_6(NH)_2$, se formează în cantități mici (0,1—1,5%) ca produși secundari în aceeași reacție, alături de *ciclopentatiotriimide*, $S_5(NH)_3$. Numai *ciclotetratioimida*, $S_4(NH)_4$, se obține, cu randament bun, printr-o metodă specifică și anume reducerea ciclotetratiazenei, S_4N_4, (tetranitrura de sulf), cu clorură stanoasă sau ditionit de sodiu. Toate c. sînt substanțe cristaline și au următoarele puncte de topire :

	p.t., °C
$S_7(NH)$	113,5
1,5-$S_6(NH)_2$	152...154
1,4-$S_6(NH)_2$	129...130
1,3-$S_6(NH)_2$	122...124
1,3,5-$S_5(NH)_3$	124
1,3,6-$S_5(NH)_3$	131
$S_4(NH)_4$	152 (desc.)

Determinările roentgenografice au confirmat structura ciclică, stabilind că în toate cazurile conformația ciclului octaatomic este de tip coroană, ca și în sulful elementar S_8. Au fost obținuți și derivați N-substituiți ai c. Sin. *ciclotiazani*.

Bibl. : Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 2, Wiley-Interscience, London, 1970, p. 966—982.

CICLOTRIBORAZANI v. BORAZINĂ

CICLU DE COMBUSTIBIL NUCLEAR, totalitatea proceselor de prelucrări fizico-chimice, de obținere a metalelor radioactive (U, Th, Pu) sau a compușilor acestora și de transformări succesive pe care le suferă combustibilul nuclear, atît înainte cît și după utilizarea lui în reactorii nucleari. Obținerea combustibililor nucleari necesită un întreg lanț de procese tehnologice, începînd de la minerit, prepararea și concentrarea minereurilor, obținerea uraniului și toriului într-o formă chimică convenabilă, îmbogățirea izotopică, fabricarea barelor de combustibil (metalic, oxidic sub formă de pelete de oxizi, vitroceramic, carburi etc.), „arderea" lui în reactorii nucleari, retratarea combustibilului ars pentru extragerea plutoniului și a uraniului nefisionat, separarea produșilor de fisiune, reciclarea uraniului și a plutoniului, tratarea deșeurilor radioactive.

În cadrul **c. de c.n.**, după natura lor, se disting cel puțin cinci categorii de materiale : fertile, fisionabile (fisile), produși de fisiune utilizabili, materiale structurale (neradioactive), inclusiv agentul de răcire, și deșeuri radioactive. Din combinația materialelor fertile cu cele fisionabile, pe de o parte, și cele de structură, pe de altă parte, rezultă filierele de reactori nucleari de putere (filiere nucleare) folosiți în centralele nucleare electrice pentru producerea energiei electrice. Astfel, în prezent, există în funcțiune în întreaga lume un număr de peste 220 centrale nucleare electrice, grupate în circa 35 țări, totalizînd o putere de peste 100 000 MW, și peste 330 centrale nucleare electrice, în curs de proiectare și construcție, și care sînt axate pe două filiere nucleare importante : a) filiera cu uraniu îmbogățit, folosind ca material fertil ^{238}U și fisionabil ^{235}U, iar ca moderator și agent de răcire — apa ; b) filiera cu uraniu natural și apă grea. Prima filieră (a), la rîndul ei, este divizată în subfiliere : reactori cu apă sub presiune (presurizați) și reactori cu apă în fierbere (fierbători), reactori cu moderatori din grafit și răcire cu gaze etc., iar filiera a doua (b) se compune din reactori cu apă grea sub presiune și reactori cu apă grea în fierbere. Schematic **c. de c.n.** este prezentat în fig. 1.

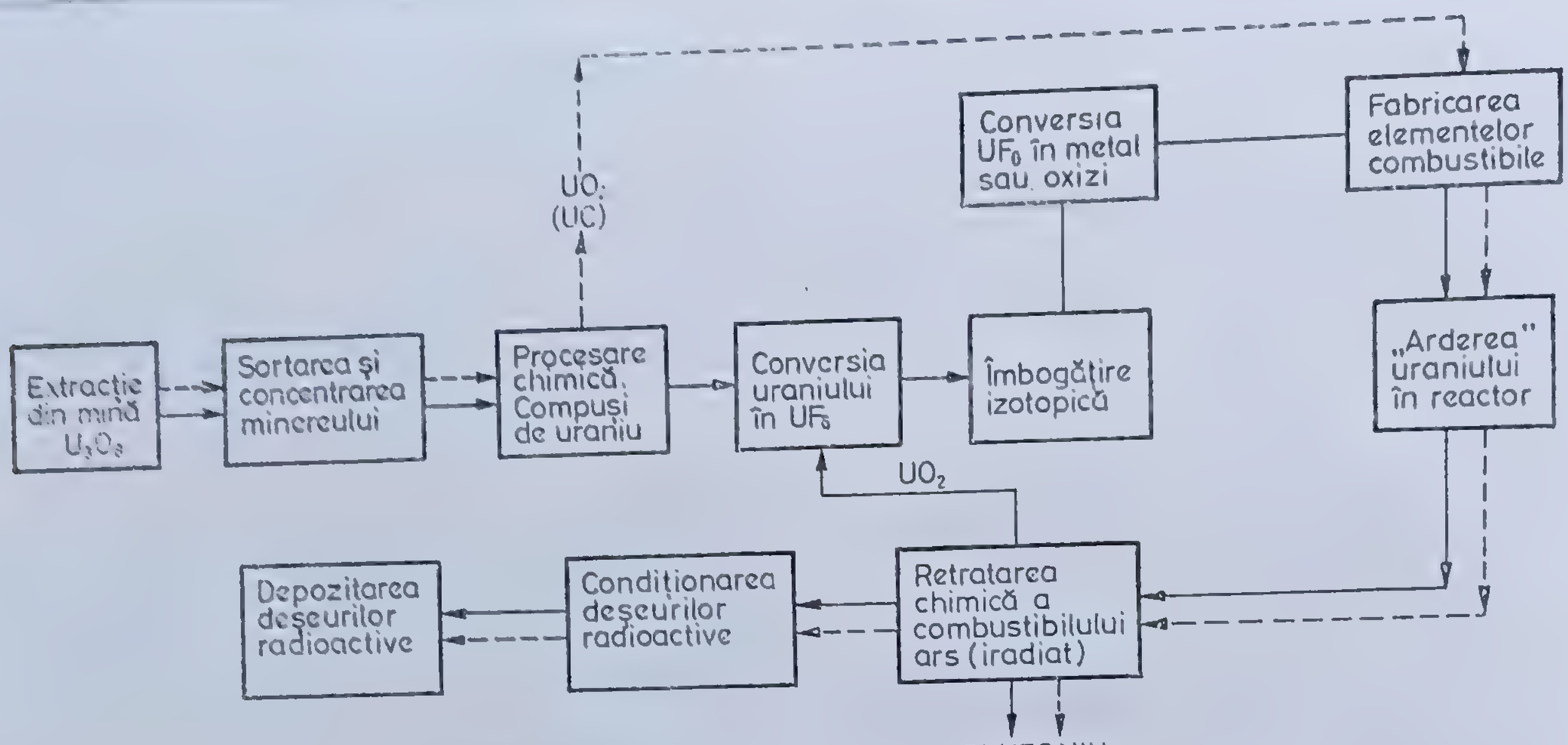


Fig. 1. Ciclul U îmbogățit, cu recuperarea Pu :———
Ciclul U natural, cu recuperarea Pu :----------

Bibl.: Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1981; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1982.

CICLUL PLUTONIULUI, totalitatea transformărilor pe care le suferă plutoniul în reactorii nucleari. Ca urmare a capturii neutronice de către ^{238}U se obține ^{239}Np care, prin dezintegrare β^-, formează ^{239}Pu, radionuclidul cel mai abundent și cel mai utilizat în energetica nucleară dintre toți radioizotopii plutoniului. Reacția nucleară de formare a ^{239}Pu este următoarea:

$$^{238}_{92}U(n,\gamma)^{239}_{92}U \xrightarrow[T_{1/2}=23{,}5\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[T_{1/2}=2{,}37\ zile]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu \quad (1)$$

Inițial, plutoniul a fost obținut în 1940 de G. Seaborg și colaboratorii, prin bombardarea cu particule încărcate a ^{238}U, conform următoarelor reacții:

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}d \nearrow {}^{238}_{93}Np + 2{}^{1}_{0}n \xrightarrow{\beta^-} {}^{238}_{94}Pu + \beta^- ;\ T_{1/2} = 2{,}1 \text{ zile}$$

$$^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}d \searrow {}^{239}_{93}Np + {}^{1}_{0}n \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu + \beta^- ;\ T_{1/2} = 2{,}3 \text{ zile}$$

$$^{238}_{92}U + \alpha \nearrow {}^{240}_{94}Pu + 2{}^{1}_{0}n$$

$$^{238}_{92}U + \alpha \searrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n$$

Pe lîngă reacția principală (1) de captură neutronică, prin iradiere cu neutroni termici, prin care se formează ^{239}Pu fisionabil, mai au loc și alte reacții nucleare de captură neutronică, așa-zise adverse, care duc la un consum nejustificat de material fisionabil sau fertil:

$$^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{240}_{94}Pu + \gamma$$

$$^{240}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{241}_{94}Pu + \gamma \xrightarrow[T_{1/2}=13\ ani]{\beta^-} {}^{241}_{95}Am$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U$$

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{237}_{92}U + 2{}^{1}_{0}n \xrightarrow[T_{1/2}=6{,}7\ zile]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np\ ..$$

În reactorii nucleari de putere se formează o cantitate de 1 g ^{239}Pu pentru fiecare MW de energie degajată în urma „*arderii*" uraniului natural, adică la fiecare 1,2 g ^{235}U fisionat (fisiune + captură neutronică). ^{239}Pu este un radionuclid fisionabil cu neutroni termici; la fiecare act de fisiune a ^{239}Pu se generează în medie circa 3 neutroni, ceea ce este foarte important pentru operația de conversie a ^{238}U în material fisionabil. Astfel, în funcție de tipul reactorului nuclear, se formează următoarele cantități de ^{239}Pu:

Tipul reactorului	HWR	LWR	FBR
^{239}Pu kg/t combustibil iradiat cu neutroni	2,6	5,38	117

HWR = reactor cu apă grea și uraniu natural sau ușor îmbogățit (1—5%)
LWR = reactor cu apă ușoară (obișnuită) și cu uraniu îmbogățit
FBR = reactor reproducător cu neutroni rapizi și uraniu îmbogățit în ^{235}U (15—50%) sau cu ^{239}Pu.

În principal, e.p. constă, în afară de unele operații secundare pe care le omitem, din următoarele etape funcționale: 1) fabricarea elementelor fertile (^{238}U) și combustibile ce conțin ^{239}Pu; 2) iradierea elementelor fertile și combustibile în reactorii nucleari; 3) retratarea combustibilului „ars", în vederea recuperării plutoniului nou format și a ^{235}U nefisionat împreună cu ^{238}U (fertil); 4) reciclarea ^{239}Pu (și a ^{241}Pu) la fabricarea elementelor combustibile, pentru un nou ciclu. La iradierea elementelor combustibile și fertile în reactorii nucleari, în general au loc reacțiile nucleare sus-menționate, în care, datorită fisiunii plutoniului se obține un surplus de neutroni, ceea ce permite regenerarea combustibilului nuclear, adică, prin iradierea cu neutroni rapizi a ^{238}U, se obține o cantitate mai mare de material fisionabil decît cea consumată pentru fisiune în același reactor. Tipul de reactor nuclear cunoscut pînă în prezent care asigură un maximum de reproducere a combustibilului nuclear (^{239}Pu + + ^{241}Pu) fisionabil este tipul FBR, adică reactorul reproducător cu neutroni rapizi (*Fast Breeder Reactor*). În cazul

reactorilor FBR, compoziția plutoniului la echilibru este de 75% ^{239}Pu, 22% ^{240}Pu, 2% ^{241}Pu și circa 1% ^{242}Pu. Reactorii cu neutroni termici au un bilanț de neutroni, la echilibru, mult mai redus decît cel al reactorilor rapizi, fapt ce obligă ca pentru o reproducere chiar parțială a materialului fisionabil consumat, să se alimenteze reactorul din exterior cu material fisionabil.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1981; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1982.

CICLUL TORIULUI, totalitatea transformărilor pe care le suferă toriul în reactorii nucleari. În natură, toriul are un singur izotop, ^{232}Th, dar pe cale artificială au fost obținuți 6 izotopi, dintre care ^{233}Th este cel mai important, pentru **c.t.**, deoarece de la acesta, prin dezintegrări β^- se ajunge la ^{233}U, care este un radionuclid fisionabil cu neutroni termici. Astfel, prin bombardarea cu neutroni a toriului natural ^{232}Th, conform schemei:

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow[T_{1/2}=23\ \mathrm{min}]{\beta-} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow[T_{1/2}=27{,}4\ \mathrm{zile}]{\beta-} {}^{233}_{92}\mathrm{U}\ldots$$

se obține un nou material fisionabil ^{233}U, care este la fel de bun ca și ^{235}U, primul avînd secțiunea eficace de fisiune de 524 barn iar al doilea de 586 barn. Folosirea ^{232}Th ca material fertil pentru generarea de material fisionabil ^{233}U se poate face în reactorii nucleari cu neutroni rapizi (FBR), în care inițierea reacției de fisiune și susținerea ei un anumit timp sînt asigurate de prezența plutoniului sau a uraniului în combustibilul mixt, pînă ce se acumulează suficient ^{233}U pentru a întreține reacția de fisiune. În anumite condiții, **c.t.** poate fi folosit și în reactorii termici de tip HWR, LWR și HTR, prin adăugarea în elementele combustibile, la fabricarea lor, de ^{239}Pu și ^{235}U, realizînd astfel așa-numitele cicluri *autosusținătoare* în care producerea de material fisionabil devine egală cu consumul de material fisionabil. De asemenea, se presupune că, în viitor, și în reactorii nucleari de putere, de tipul PHWR-CANDU se va putea realiza **c.t.** autosusținător, ceea ce ar extinde considerabil posibilitățile de folosire a acestui tip de reactor în energetica nucleară. S-ar putea astfel realiza un grad de ardere de aproximativ 30MW (zi)/kg, făcîndu-l competitiv, deși este necesară alimentarea din exterior cu material fisionabil pentru susținerea reacției de fisiune.

În principiu, **c.t.**, în varianta autosusținătoare, se compune din următoarele etape importante: a) fabricarea de elemente combustibile, compuse separat din oxizii ThO_2 și $PuO_2 \cdot UO_2$; b) iradierea (arderea) elementelor combustibile în reactorul nuclear, prin introducerea periodică de elemente noi, neiradiate, din ambele categorii, adică de ThO_2 și $PuO_2 \cdot UO_2$; c) retratarea elementelor combustibile iradiate pentru extragerea materialelor fisionabile ^{233}U, ^{235}U și ^{239}Pu + ^{241}Pu pentru a fi reciclate în noi elemente combustibile, pe de o parte, și a materialelor fertile ^{232}Th și ^{238}U, pe de altă parte. **C.t.** poate avea performanțe deosebite în reactorii nucleari de tip MSBR (reactor rapid cu săruri topite), din care materialul fisionabil, în exces față de necesarul pentru întreținerea reacției de fisiune în lanț, se poate extrage continuu prin retratarea combustibilului nuclear dizolvat în agentul de răcire primar. De asemenea, **c.t.** se preconizează a fi folosit în viitor în sisteme simbiotice între reactorii FBR (reactori rapizi) și reactorii LWR (reactori cu apă grea), în care materialul fisionabil produs în reactorii rapizi poate fi utilizat drept combustibil nuclear pentru reactorii termici LWR și HWR.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1982.

CICLUL URANIULUI, totalitatea transformărilor pe care el suferă uraniul (fertil și fisionabil) folosit drept combustibil nuclear, în reactorii nucleari. **C.u.** cuprinde două variante: 1. **c.u.** natural și 2. **c.u.** îmbogățit. Ambele variante se bazează pe reacția de fisiune a uraniului ^{235}U, care este singurul nuclid natural fisionabil și care se găsește în uraniul natural în concentrație de 0,711%.

1. **C.u.** *natural*. Pentru a putea fi folosit drept combustibil nuclear, uraniul din minereuri suferă o serie de prelucrări chimice și fizice, iar în timpul iradierii lui în reactorii nucleari și transformări nucleare. Etapele principale ale **c.u.** natural sînt următoarele:

— concentrarea minereurilor de uraniu, prin care o mare parte de roci sterile (roci ce nu conțin uraniu) este eliminată;

— rafinarea uraniului, adică extracția metalurgică a uraniului din concentrate, din care rezultă fie uraniu metalic, fie oxid de uraniu UO_2;

— fabricarea elementelor combustibile pe bază de uraniu metalic sau de UO_2 presat și sinterizat sub formă de pastile (pelete);

— iradierea cu neutroni a elementelor de combustibil în reactorii nucleari unde uraniul suferă următoarele reacții nucleare: a) reacția de fisiune a nucleelor de ^{235}U; ca urmare a iradierii uraniului cu neutroni termici de energie 0,025 eV (ce posedă o viteză de circa 2 200 m/s) rezultă produși de fisiune (PF) și neutroni; b) reacția nucleară de captură neutronică a ^{238}U din care în final rezultă ^{239}Pu care este un nuclid fisionabil, la fel ca ^{235}U:

$$^{238}_{92}\mathrm{U}(n,\gamma)\ {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[T_{1/2}=23{,}5\ \mathrm{min};]{\beta-} {}^{239}_{92}\mathrm{Np} \xrightarrow[T_{1/2}=2{,}37\ \mathrm{zile}]{\beta-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}\ldots$$

$$^{238}_{92}\mathrm{U}(n,2n)\ {}^{237}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[T_{1/2}=6{,}7\ \mathrm{zile}]{\beta-} {}^{237}_{93}\mathrm{Np}\ldots$$

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu}(n,\gamma)\ {}^{240}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow[T_{1/2}=6600\ \mathrm{ani}]{\alpha} {}^{236}_{92}\mathrm{U}$$

De asemenea, ^{235}U poate capta, cu o anumită probabilitate, un neutron termic, fără să fisioneze:

Judecînd după gradul de conversie mare a ^{238}U în ^{239}Pu și, de asemenea, considerînd economia mai mare de neutroni decît în cazul ciclului uraniului îmbogățit, **c.u.** natural prezintă o serie de avantaje;

— depozitarea temporară a elementelor de combustibil nuclear iradiate;

— retratarea elementelor de combustibil nuclear iradiat în reactorii nucleari în scopul recuperării plutoniului ^{239}Pu, pe de o parte, și a uraniului sărăcit în ^{235}U;

— tratarea și depozitarea finală a deșeurilor radioactive în scopul reducerii sau eliminării poluării radioactive a mediului ambiant.

Reactorii nucleari în care se aplică cu preponderență **c.u.** natural sînt de tipurile: a) reactorii cu uraniu natural, moderați cu grafit și răciți cu dioxid de carbon (gaz), ca de exemplu reactorii de tip MAGNOX și EDF; b) reactorii cu uraniu natural, moderați și răciți cu apă grea, de exemplu cei de tip PHWR—CANDU. În urma „arderii" (iradierii) elementelor de combustibil nuclear de uraniu natural în reactorii de putere (destinați centralelor nucleare), aceste elemente mai conțin doar 0,40 — 0,45% ^{235}U și 0,15 — 0,30% ^{239}Pu, în cazul reactorilor moderați cu grafit, și cca 0,20 — 0,25% ^{235}U și 0,25 — 028% ^{239}Pu fisionabil în cazul reactorilor moderați și răciți cu apă grea (D_2O). Reproducerea ^{239}Pu fisionabil, prin iradierea uraniului natural în reactorii nucleari de putere moderați cu grafit la un grad de ardere de 3 300 MW·zi/t, este de 0,78 kg/MW(e)/an, iar în cazul reactorilor moderați cu apă grea, la un grad de ardere mai ridicat, de circa 7 300 MW·zi/t este de 0,47 kg/MW(e)/an. În **c.u.** natural, în afară de producerea de energie calorică în reactorii de putere din centralele nucleare asigurată de fisiunea ^{235}U, circa 50% din aceasta este atribuită fisiunii

^{239}Pu. Considerînd cele de mai sus, reiese faptul aparent că, prin „arderea" uraniului în acești reactori, rezultă în medie 1,9 atomi de ^{239}Pu la fiecare atom de ^{235}U fisionat. Ciclul **c.u.** în reactorii moderați și răciți cu apă grea se caracterizează printr-o economie mare de neutroni și o capacitate pronunțată de termalizarea neutronilor, de trei ori mai mare decît cea a grafitului.

2. **C.u.** *îmbogățit*. La fel ca în cazul **c.u.** natural, la început mineral de uraniu este supus operației de concentrare, după care, din concentratul de uraniu se extrage uraniul prin rafinare metalurgică și trecere sub formă de hexafluorură de uraniu UF_6 (conversie). De aici înainte **c.u.** îmbogățit se deosebește de cel al uraniului natural prin aceea că UF_6 se trimite la operația de îmbogățire a uraniului, în urma căreia conținutul de ^{235}U în uraniu crește de la 0,711% la cîteva procente, de exemplu la 3%, sau, pentru unele tipuri de combustibil nuclear, acest conținut poate ajunge la zeci de procente. UF_6 îmbogățită în ^{235}U este supusă, în continuare, operației de reconversie, adică trecerea UF_6 în UO_2 sau în uraniu metalic, în funcție de tipul de combustibil nuclear. După această operație, **c.u.** îmbogățit devine identic cu **c.u.** natural. Reactorii nucleari care folosesc cu preponderență **c.u.** îmbogățit sînt cei de tipurile: LWR (reactori răciți cu apă ușoară), care se împart în PWR (reactori cu apă sub presiune) și BWR (reactor cu apă în fierbere), HTR (reactori de temperatură înaltă), HWR (reactori moderați și răciți cu apă grea), precum și reactorii de cercetare și de încercări de materiale și alte tipuri de reactori termici de putere.

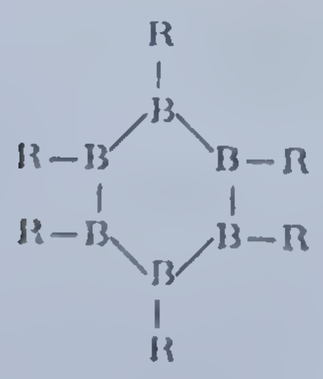
Bibl.: Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1982.

CICLURI ANORGANICE, nuclee ciclice formate din atomii altor elemente decît carbonul și fără participarea acestuia. Formal sînt analoage cicloparafinelor, ciclurilor aromatice sau heterociclurilor organice, dar absența totală a carbonului din ciclu le conferă particularități de structură și comportare chimică. **C.a.** pot fi clasificate, după natura și modul de combinare ale elementelor componente, în: compuși monociclici, care conțin un singur **e.a.** în moleculă, și compuși policiclici, ce conțin două sau mai multe **e.a.**, fie într-o structură molecular de dimensiuni limitate, fie într-o structură polimeră.

Compușii monociclici pot fi grupați în următoarele tipuri:

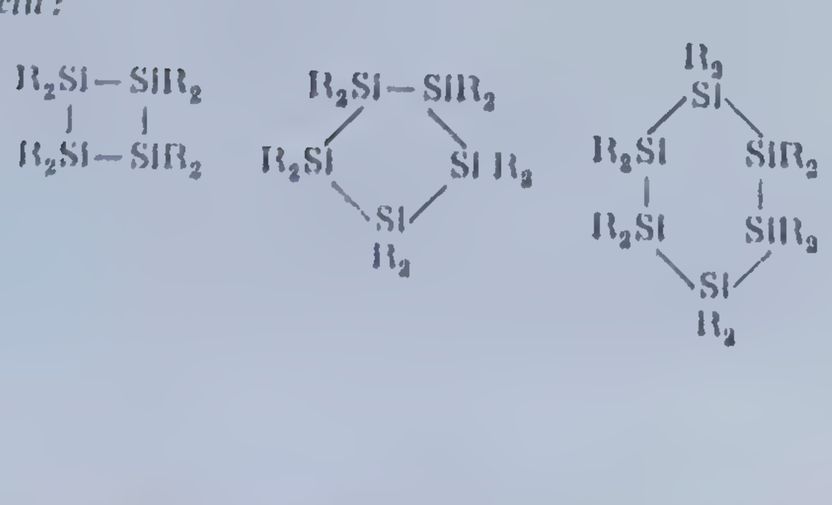
Compuși homociclici, în care ciclul este format din atomi identici. Se cunosc structuri homociclice pentru bor, siliciu, germaniu, staniu, azot, fosfor, arsen, stibiu, sulf, seleniu, de mărimi diferite. Exemple:

bor:

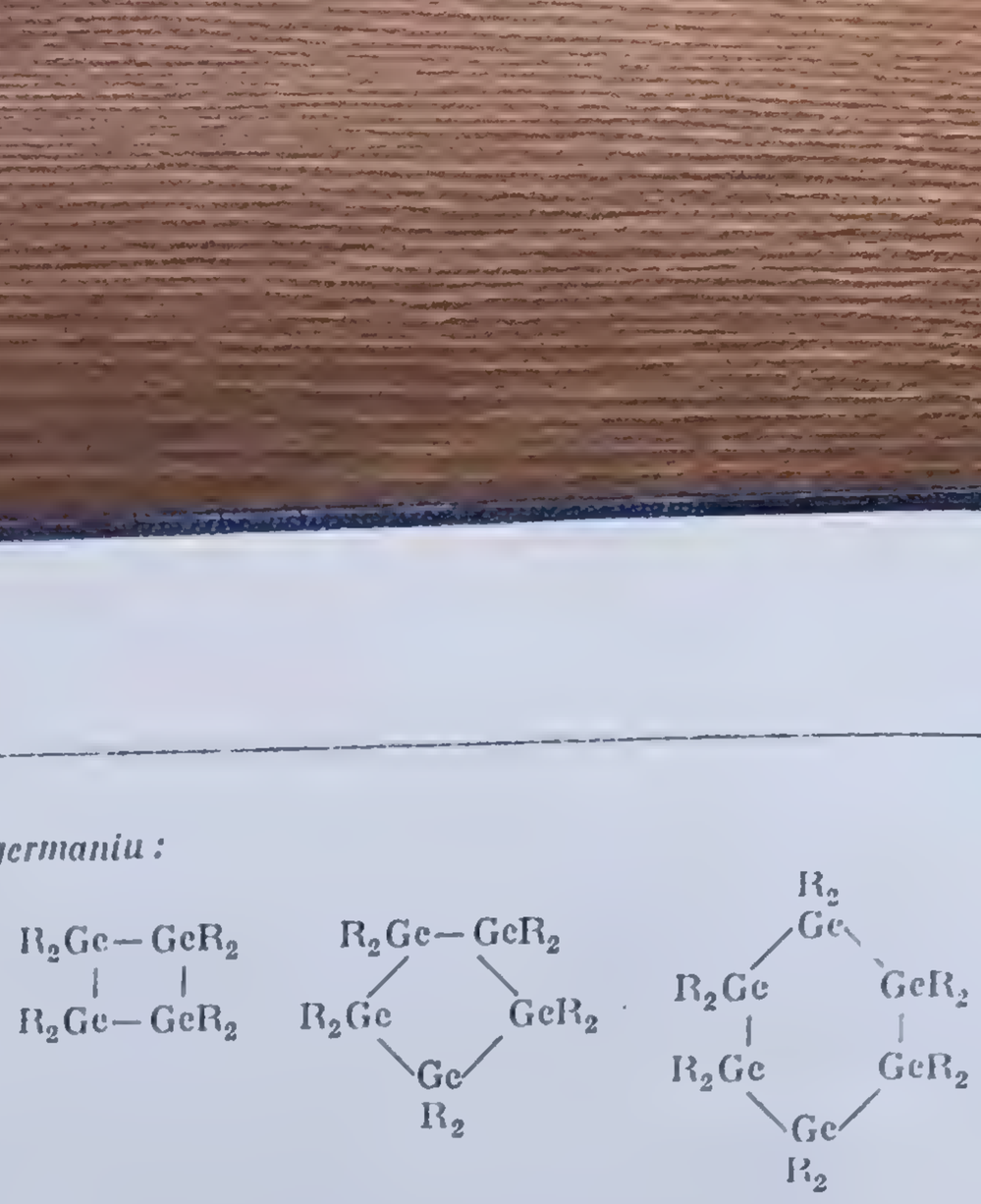


numai $R = N(CH_3)_2$

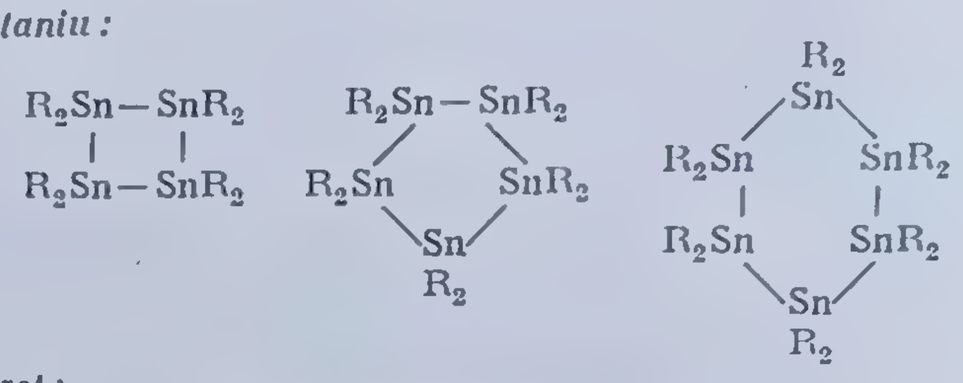
siliciu:



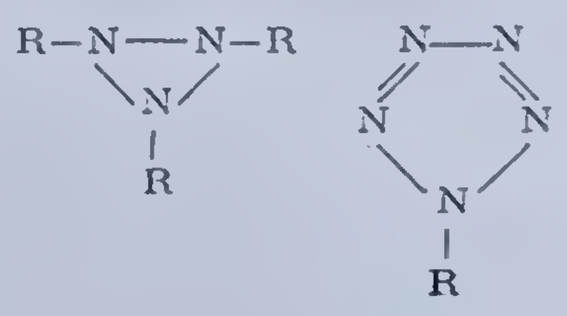
germaniu:



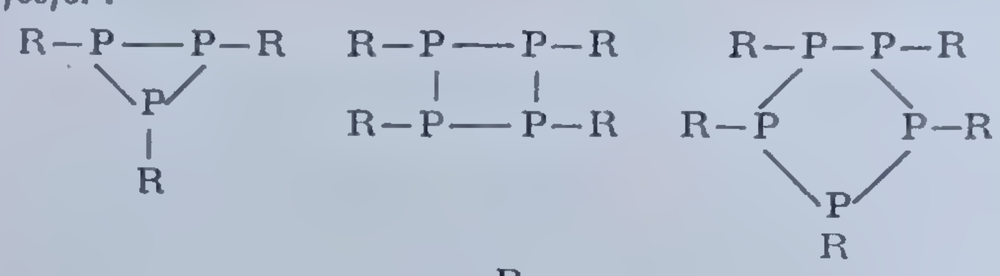
staniu:

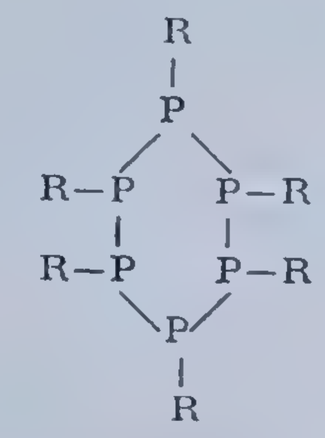


azol:

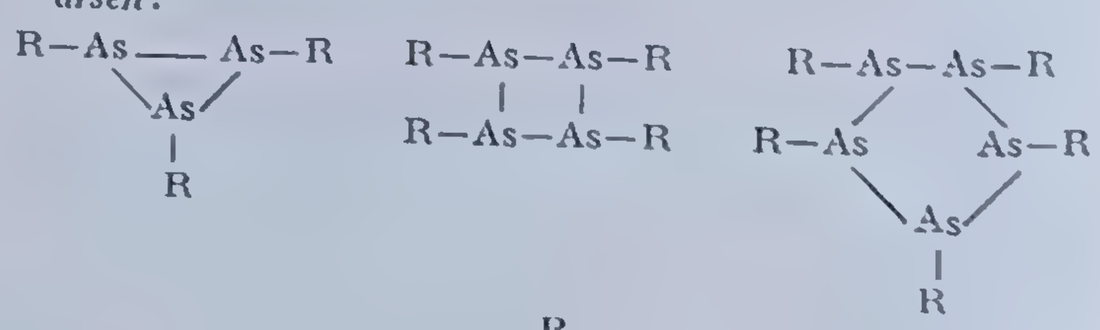


fosfor:

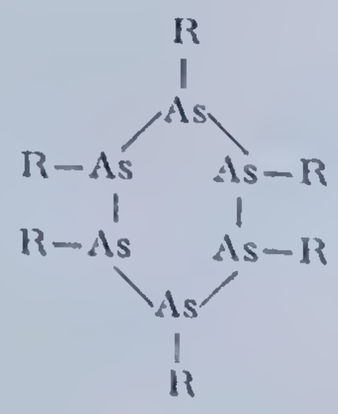




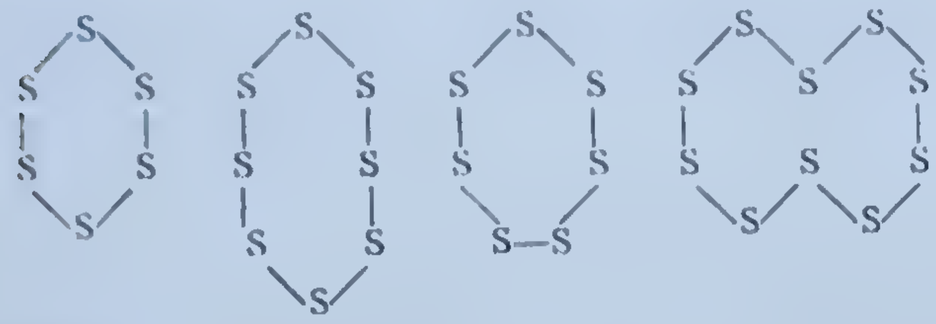
arsen:



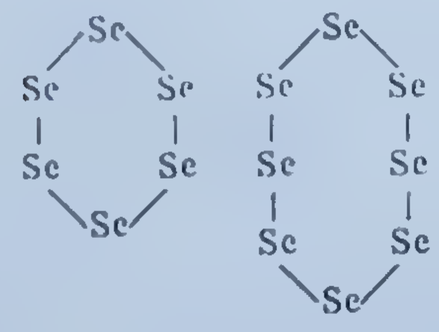
stibiu:



sulf:

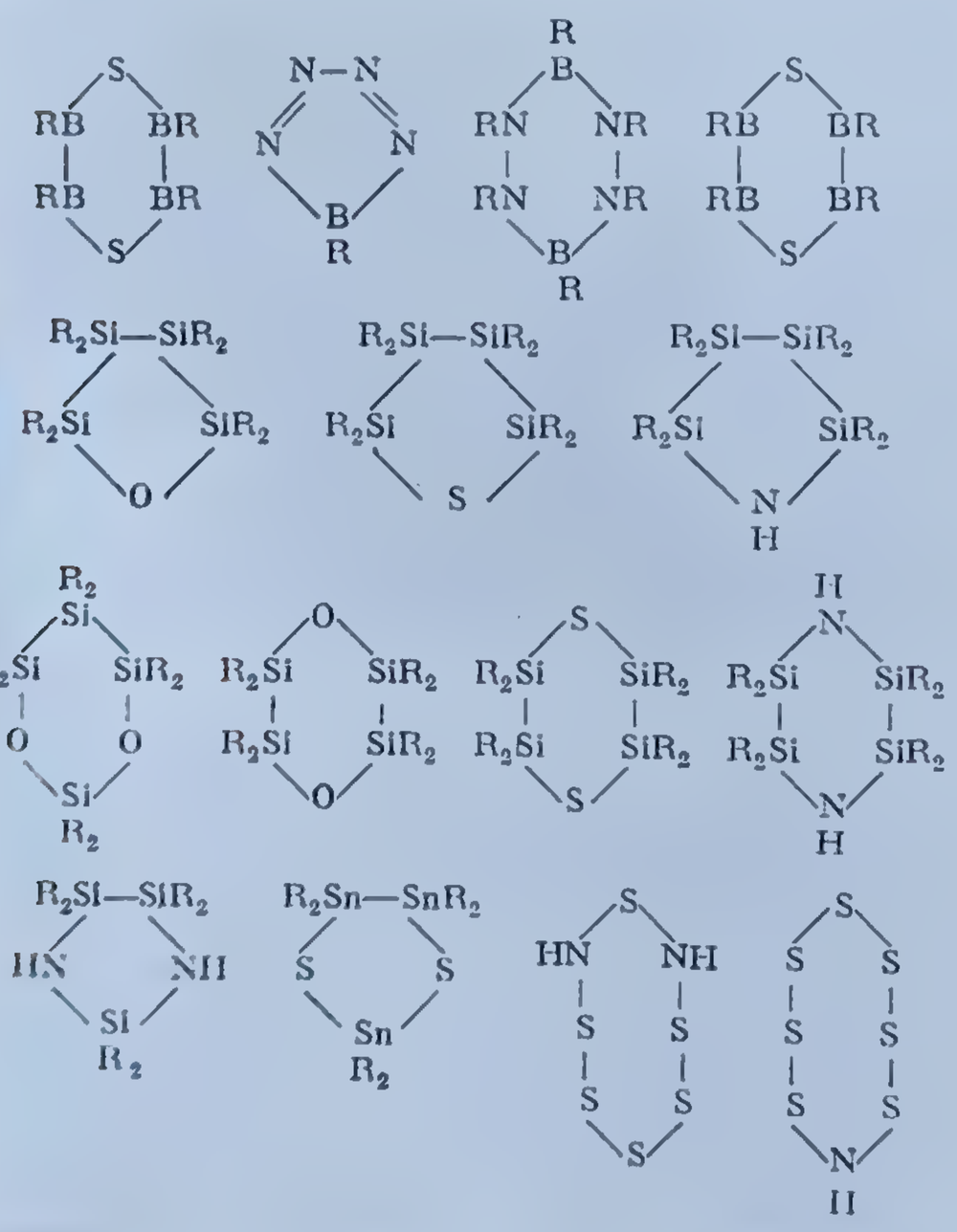


seleniu:



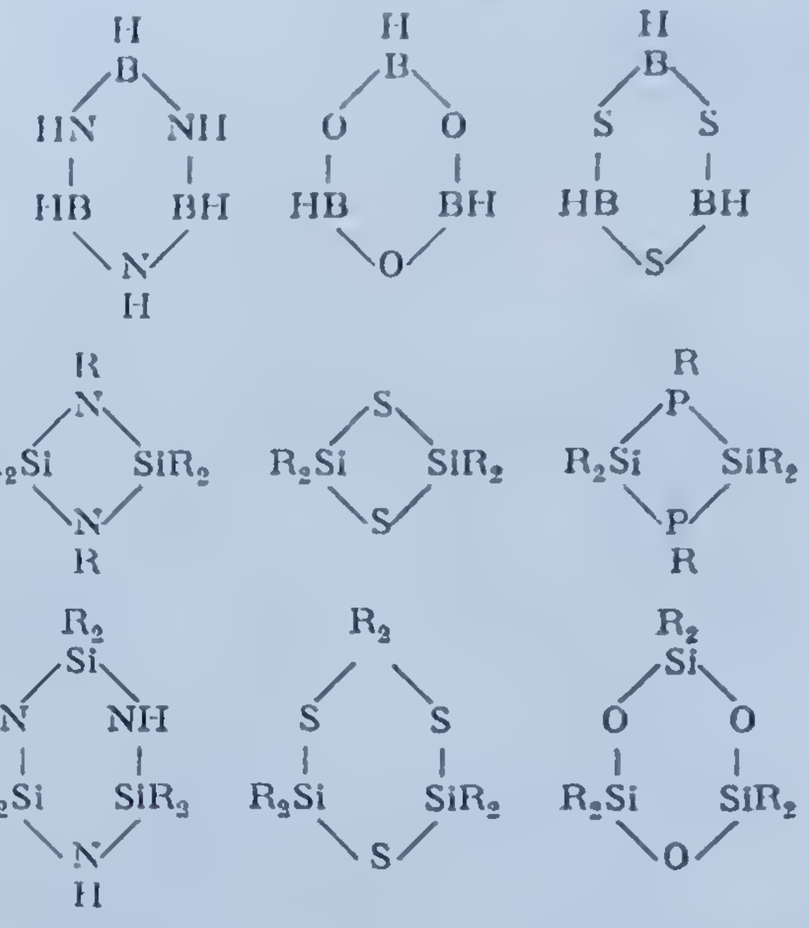
(V. şi *Cicloarsine, Ciclofosfine, Ciclosilani, Sulf, Seleniu*).

Heterocicluri formate prin introducerea unui heteroatom (oxigen, azot, sulf) într-un homociclu inițial, ca de exemplu c.a. formate prin oxidarea ciclosilanilor sau prin reacțiile acestora cu sulful elementar. Exemple:

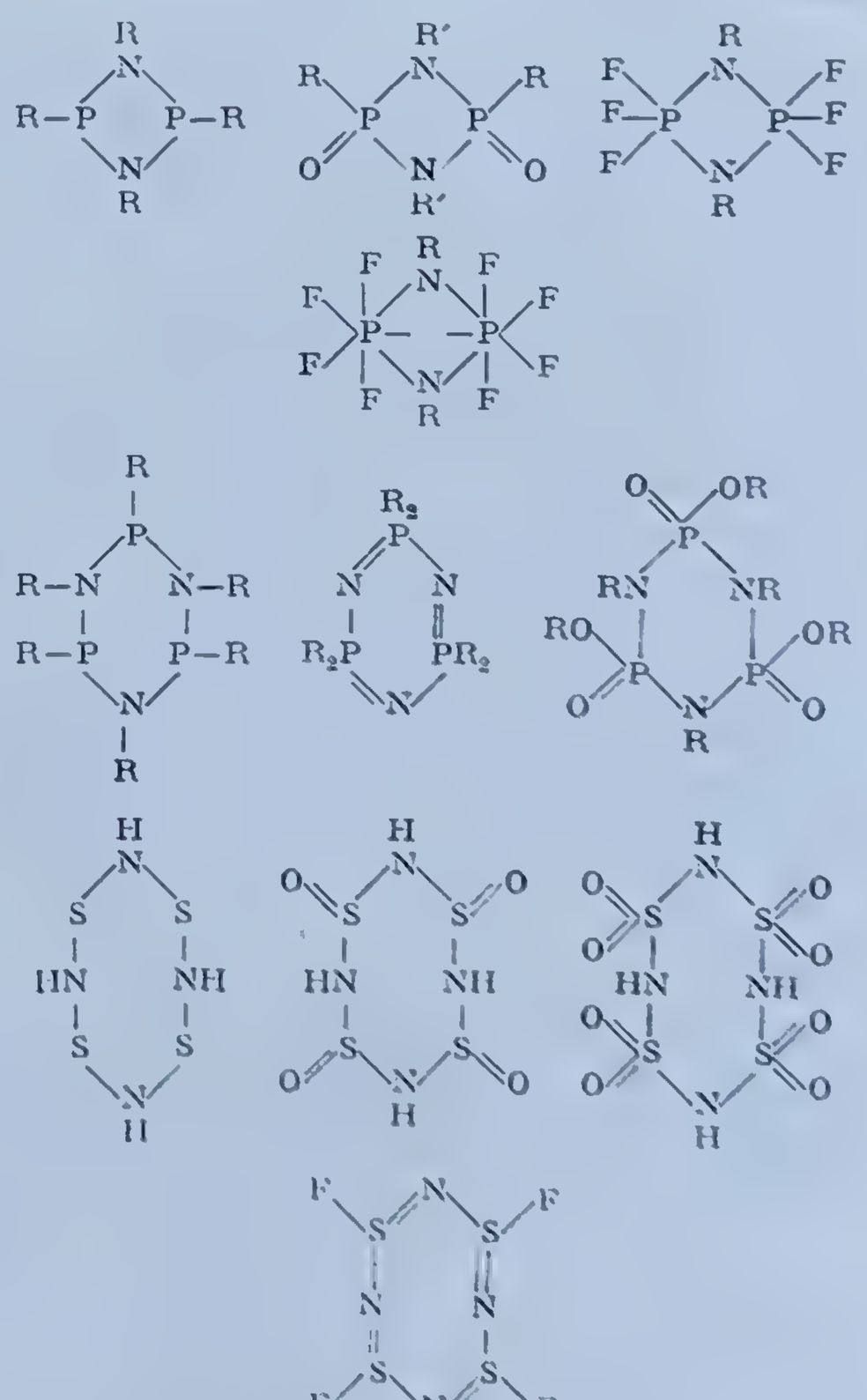


Heterociclurile din această grupă mai păstrează legături între atomi identici, caracteristice homociclurilor.

Heterocicluri formate prin alternarea regulată a două elemente diferite, adică prin repetarea unui număr de unități structurale heteronucleare. Numărul ciclurilor de acest tip, cunoscut pînă în prezent, este considerabil, fiindcă se pot alcătui numeroase perechi de atomi prin combinarea a două elemente cu electronegativități diferite. Asemenea heterocicluri formează borul, siliciul, germaniul, staniul, fosforul, arsenul, stibiul, sulful (IV și VI), seleniul (IV și VI), prin alternare cu oxigen, azot, sulf (II). Ciclurile de acest tip sînt de formula generală $(AB)_n$ și conțin prin definiție un număr par de atomi: 4, 6, 8, 10 etc. Exemple:

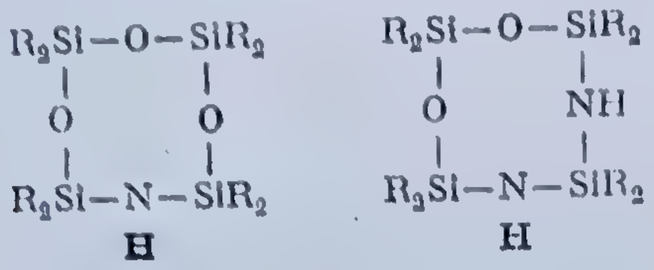


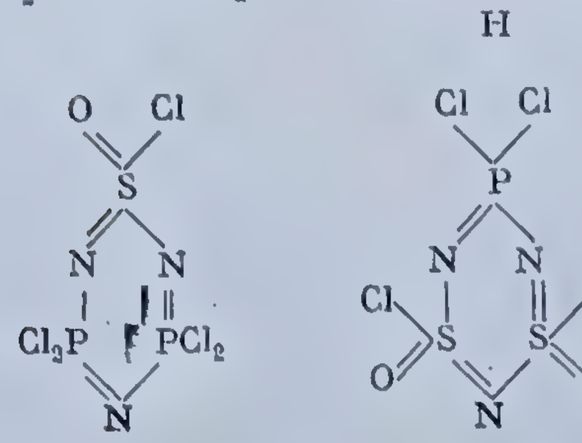
La marea diversitate de heterocicluri alternante, derivată din numărul mare de perechi realizabile, se adaugă diversitatea rezultată din faptul că unele elemente (fosforul, sulful) manifestă și valență sau număr de coordinare variabil:



(V. și *Borazină, Boroxină, Borsulfol, Cicloborazani, Ciclofosfați, Ciclofosfazani, Ciclofosfazene, Ciclosilazani, Ciclosiloxani, Ciclotiazene, Ciclotioimide*, care reprezintă și principalele clase de **c.a.**).

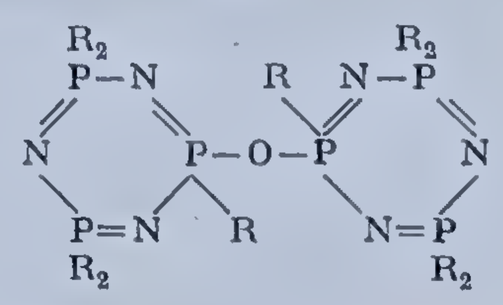
Heterocicluri mixte, formate din unități structurale diferite, de exemplu siloxan-silazan, tiazen-fosfazen etc.

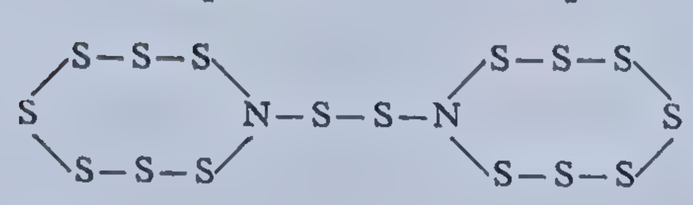




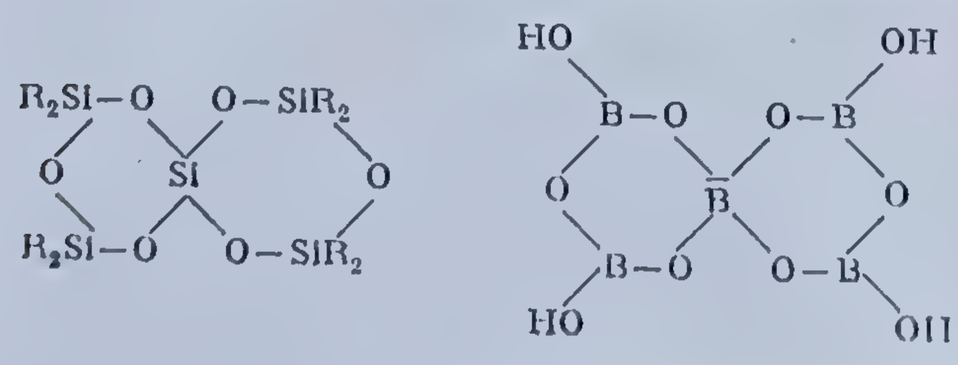
Compușii policiclici pot fi clasificați după modul de legare a unităților monocilice:

Compuși cu cicluri unite prin punți (de oxigen, azot, sulf); ciclurile nu au nici un atom comun:

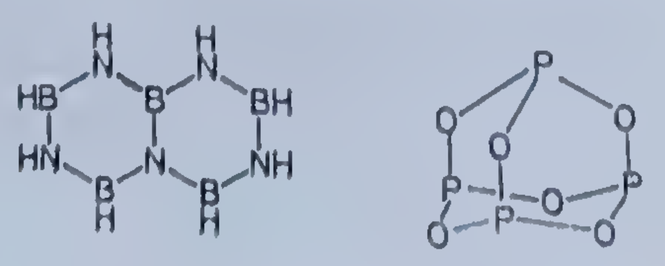




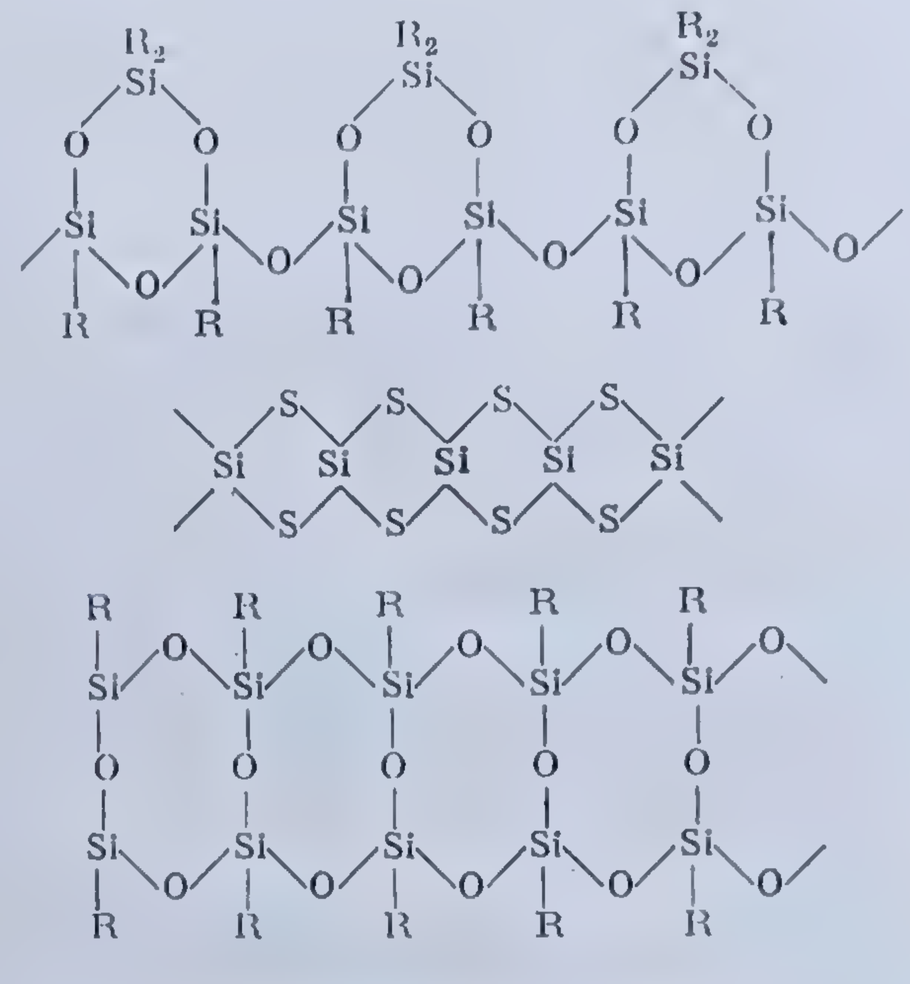
Compuși cu cicluri unite printr-un atom comun (spirociclici):



Compuși cu cicluri unite prin mai mulți atomi comuni (cicluri condensate), cu situarea ciclurilor în plan sau în spațiu. Exemple:



Aceleași modalități de legare a unităților monocilice pot sta la baza formării unor structuri polimere (macromoleculare). De exemplu, polimerii ciclolineari în care **c.a.** se leagă într-o singură direcție prin punți, printr-un atom comun (spiranic) sau prin mai mulți atomi comuni (cicluri condensate):

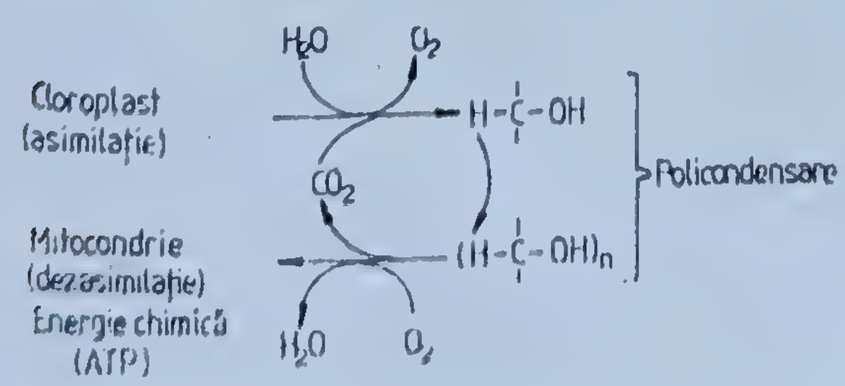


Chimia **c.a.** s-a dezvoltat intens în ultimele două decenii și tinde să devină recunoscută ca un capitol independent al chimiei anorganice moderne, alături de chimia coordinativă, chimia organometalică ș.a. În acest sens este semnificativă organizarea de simpozioane internaționale de chimia **c.a.** (Paris 1975, Madrid 1977, Göttingen 1978, Graz 1981) care au consacrat acest domeniu ca disciplină independentă. Este demn de remarcat că prima monografie din lume despre **c.a.** a apărut în limba română, în 1960; în aceasta erau discutate bazele teoretice ale chimiei **c.a.**, era dată clasificarea și erau prezentate toate ciclurile anorganice cunoscute. Monografia era prima tratare integrată a chimiei **c.a.** și scotea în evidență analogiile și deosebirile dintre **c.a.** ale diferitelor elemente.

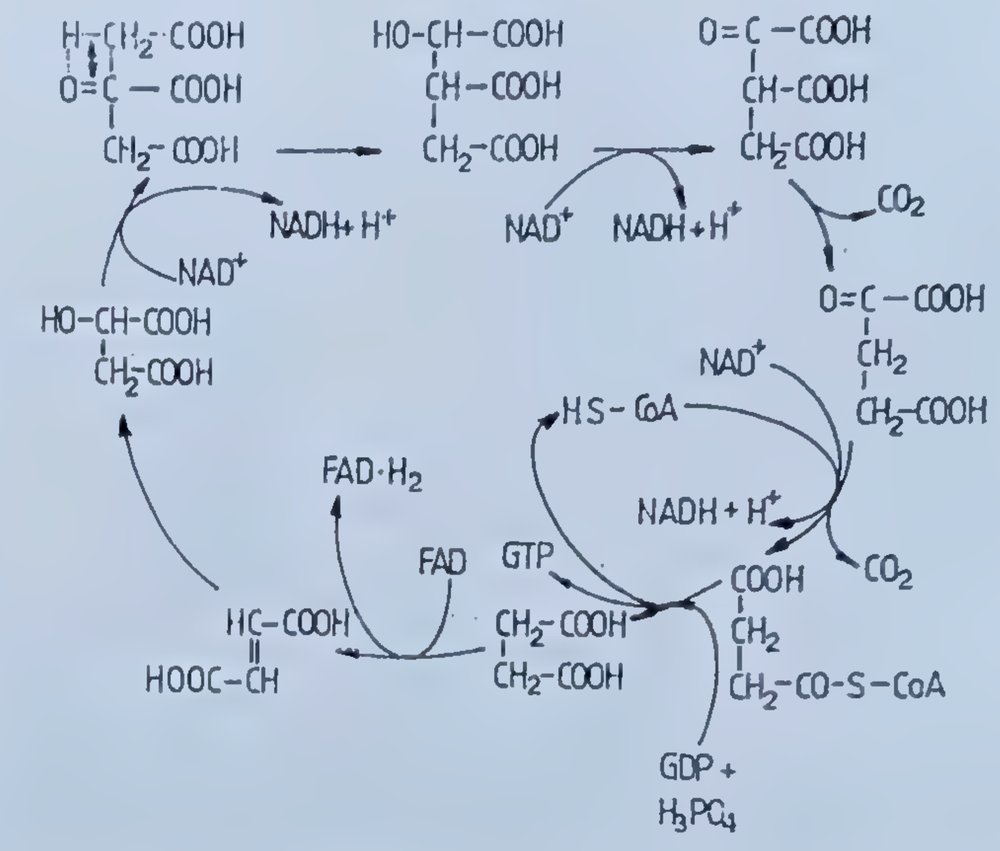
Bibl.: Haiduc, I., *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1960; Allcock, H. R., *Heteroatom Ring Systems and Polymers*, Academic Press, New York, 1967; Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, vol. 1, 2, Wiley-Interscience, London, New York, 1970; Armitage, D. A., *Inorganic Rings and Cages*, E. Arnold Publ., London, 1972; Garcia-Fernandez, E., *Quimica heterociclica inorganica*, Aditorial Alhambra, Madrid, 1973; Haiduc, I., *A survey of the nomenclature of inorganic ring systems* în *Revs. Inorg. Chem.*, *2* (1980), 219; Heal, H. G., *Inorganic Heterocycles of Phosphorus, Nitrogen and Sulphur*, Academic Press, 1981; Haiduc, I., *Interconversion reactions of inorganic heterocycles* în *Rev. Inorg. Chem.*, *4* (1982) 179; Roesky, H. W., Witt, M., *Small inorganic rings* în *Revs. Inorg. Chem*, *4* (1982) 45.

CICLURI BIOLOGICE, succesiune de evenimente biologice repetabile în raport cu un anumit nivel de organizare al materiei vii. Din acest punct de vedere, **c.b.** apar chiar sub ultimul nivel de organizare, nivelul molecular, putîndu-se vorbi despre **c.b.** ale elementelor cum ar fi: carbonul, azotul, fosforul etc. Privind totalitatea proceselor din biosferă care se referă la evoluția unui element chimic, aceste cicluri biogeochimice se referă, în primul rînd, la evoluția ciclică

a elementelor în cadrul materiei vii. O asemenea succesiune de transformări ale unui element sau ale unui tip de atomi se constată că recapitulează evoluția respectivului element în limitele materiei vii. În această evoluție, sub aparența mai generală a criteriilor trofice, elementul își manifestă toate rolurile posibile în organizarea materiei vii. Trebuie precizat că, din acest punct de vedere, există, chiar și ca evoluție, mari deosebiri pînă și între elementele cele mai simple. Aceleași considerații se aplică și moleculelor, indiferent de gradul lor de complexitate. Există **c.b.** nu numai ale elementelor ci și ale unor particule elementare. Reacțiile biochimice reprezintă deplasări dirijate ale electronilor care au ca trăsătură caracteristică un înalt grad de organizare, de încărcare informațională. Aceasta îmbracă două aspecte caracteristice: direcție și intensitate. Considerînd toate procesele din organisme sub acest aspect, mișcarea orientată a electronilor este indispensabilă vieții. Se vorbește, pe bună dreptate, de o clasă de enzime aparte, pentru care substratul îl reprezintă electronul: electronazele și polielectronazele (aceste enzime sugerează la scară biochimică structuri funcțional analoage acceleratorilor de electroni). În sistemele vii, electronii sînt accelerați fără a se transforma însă în alte particule, ceea ce pune problema întoarcerii lor în structurile atomice din care provin, realizînd un proces ciclic. O altă particulă elementară, protonul, participă și ea la numeroase procese biologice cu caracter ciclic. Protonului îi sînt impuse în cadrul diferitelor situații metabolice toate posturile „ortodoxe": H^+, $H^\cdot$, $H^{\cdot\cdot}$, (H^-), $H^{\cdot\cdot}H$. Ca și în cazul electronului, considerarea tuturor aspectelor evoluției hidrogenului în cadrul metabolismului duce la definirea vieții din punctul de vedere al hidrogenului. Ne găsim de fapt la limita dintre **c.b.** ale particulelor elementare și ale elementelor, protonul fiind o particulă elementară, iar adaosul a una, două sau trei alte particule elementare (electron, neutron, proton) transformîndu-l în cel mai simplu element, ioni, sau în cea mai simplă moleculă. Aceste transformări fiind metabolice, se produce trecerea de la **c.b.** ale particulelor la cele ale elementelor. Problema transmutațiilor biologice ridică importanța studiului ciclurilor biogeochimice pînă la acela al **c.b.** la nivel subatomic. Nu se poate respinge aprioric ideea **c.b.** și a altor particule elementare decît cele menționate. În succesiunea firească a complexității edificiilor vii urmează nivelul molecular. Trebuie precizat că anumite molecule ajunse la un rol foarte important în existența organismelor au ajuns la un sistem propriu de transformări care, datorită naturii lor, sînt considerate cicluri: CO_2, ureea, acizii tricarboxilici etc. Iată, de exemplu, într-o formă schematică, ciclul CO_2, așa cum se desfășoară la plantele fotosintetizante:



Prin acest ciclu, organismele vegetale realizează conversia energiei luminoase în energie chimică (ATP). Ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici, nelipsit în celulele vii, realizează producerea energiei chimice (ATP):



prin oxidarea CH_3COOH (sub forma sa activă $CH_3CO-S-CoA$). Acest proces este însoțit de producere de energie (ATP). Considerînd echivalențele: NAD = 3 ATP, FAD = 2 ATP și GTP = ATP, bilanțul energetic al ciclului Krebs devine: NAD × 3 = 9 ATP.

NAD × 3 = 9 ATP
FAD × 1 = 2 ATP
GTP × 1 = ATP

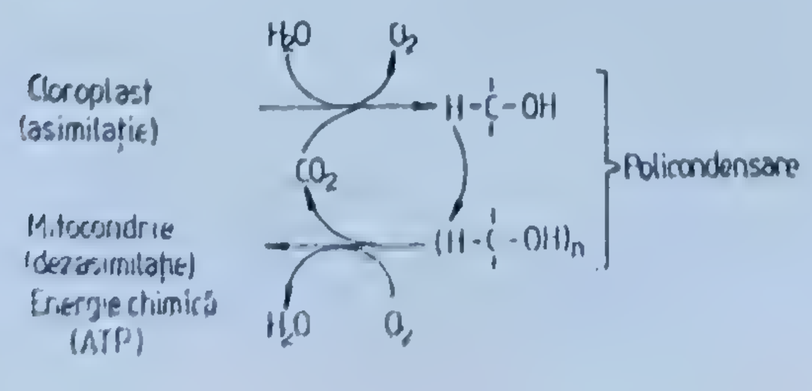
TOTAL = 12 ATP (12 × 7 kcal/mol CH_3COOH)

Din punct de vedere chimic, acest ciclu este constituit, după cum se observă, din fixări repetate de apă, urmate de reacții de dehidrogenare, amintind fotoliza apei. Oxigenul este integral fixat ca CO_2, în timp de hidrogenul, într-o formă deosebit de reactivă, ca proton, urmează să participe la numeroase procese biosintetice din organism. Faptul acesta reiese deosebit de limpede din reacția globală a procesului dehidrogenant:

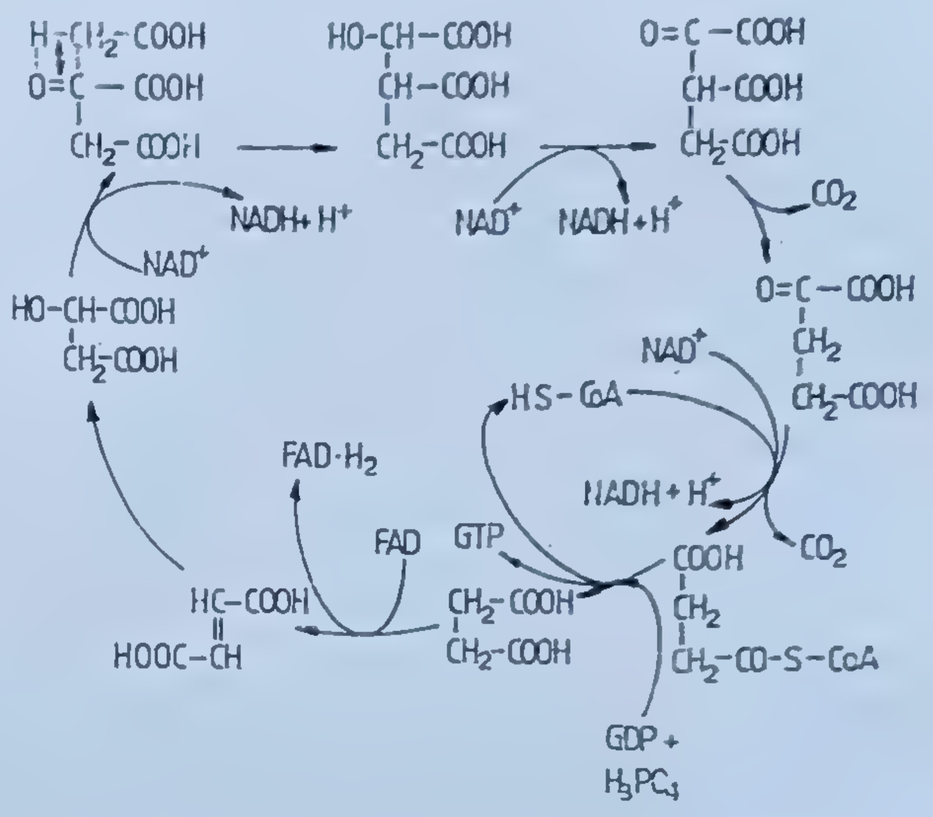
$$CH_3-CO-S-CoA \rightarrow 2\,CO_2 + 8H + HS-CoA$$

Procesele ciclice nu sînt implicate numai în producerea biochimică de energie. Unele mecanisme ale detoxifierii organismelor au de asemenea caracter ciclic. Este cazul ciclului Krebs prin care se realizează, pentru organismele uricoteice, eliminarea continuă a NH_3, prin transformarea sa în uree, compus solubil, netoxic și ușor eliminabil (deși cu anumite inconveniente la depășirea unei anumite concentrații). De altfel, anumite organe (creierul) nu acceptă în totalitate acest mecanism de fixare și eliminare a NH_3, menținînd în paralel un alt sistem (acid glutamic/glutamină).

a elementelor în cadrul materiei vii. O asemenea succesiune de transformări ale unui element sau ale unui tip de atomi se constată că recapitulează evoluția respectivului element în limitele materiei vii. În această evoluție, sub aparența mai generală a criteriilor trofice, elementul își manifestă toate rolurile posibile în organizarea materiei vii. Trebuie precizat că, din acest punct de vedere, există, chiar și ca evoluție, mari deosebiri pînă și între elementele cele mai simple. Aceleași considerații se aplică și moleculelor, indiferent de gradul lor de complexitate. Există c.b. nu numai ale elementelor ci și ale unor particule elementare. Reacțiile biochimice reprezintă deplasări dirijate ale electronilor care au ca trăsătură caracteristică un înalt grad de organizare, de încărcare informațională. Aceasta îmbracă două aspecte caracteristice: direcție și intensitate. Considerînd toate procesele din organisme sub acest aspect, mișcarea orientată a electronilor este indispensabilă vieții. Se vorbește, pe bună dreptate, de o clasă de enzime aparte, pentru care substratul îl reprezintă electronul: electronazele și polielectronazele (aceste enzime sugerează la scară biochimică structuri funcțional analoage acceleratorilor de electroni). În sistemele vii, electronii sînt accelerați fără a se transforma însă în alte particule, ceea ce pune problema întoarcerii lor în structurile atomice din care provin, realizînd un proces ciclic. O altă particulă elementară, protonul, participă și ea la numeroase procese biologice cu caracter ciclic. Protonului îi sînt impuse în cadrul diferitelor situații metabolice toate posturile „ortodoxe": H^+, $H^\cdot$, $H^{\cdot\cdot}$, (H^-), $H^{\cdot\cdot}H$. Ca și în cazul electronului, considerarea tuturor aspectelor evoluției hidrogenului în cadrul metabolismului duce la definirea vieții din punctul de vedere al hidrogenului. Ne găsim de fapt la limita dintre c.b. ale particulelor elementare și ale elementelor, protonul fiind o particulă elementară, iar adaosul a una, două sau trei alte particule elementare (electron, neutron, proton) transformîndu-l în cel mai simplu element, ioni, sau în cea mai simplă moleculă. Aceste transformări fiind metabolice, se produce trecerea de la c.b. ale particulelor la cele ale elementelor. Problema transmutațiilor biologice ridică importanța studiului ciclurilor biogeochimice pînă la acela al c.b. la nivel subatomic. Nu se poate respinge aprioric ideea c.b. și a altor particule elementare decît cele menționate. În succesiunea firească a complexității edificiilor vii urmează nivelul molecular. Trebuie precizat că anumite molecule ajunse la un rol foarte important în existența organismelor au ajuns la un sistem propriu de transformări care, datorită naturii lor, sînt considerate cicluri: CO_2, ureea, acizii tricarboxilici etc. Iată, de exemplu, într-o formă schematică, ciclul CO_2, așa cum se desfășoară la plantele fotosintetizante:



Prin acest ciclu, organismele vegetale realizează conversia energiei luminoase în energie chimică (ATP). Ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici, nelipsit în celulele vii, realizează producerea energiei chimice (ATP):



prin oxidarea CH_3COOH (sub forma sa activă $CH_3CO-S-CoA$). Acest proces este însoțit de producere de energie (ATP). Considerînd echivalențele: NAD = 3 ATP, FAD = = 2 ATP și GTP = ATP, bilanțul energetic al ciclului Krebs devine: NAD × 3 = 9 ATP.

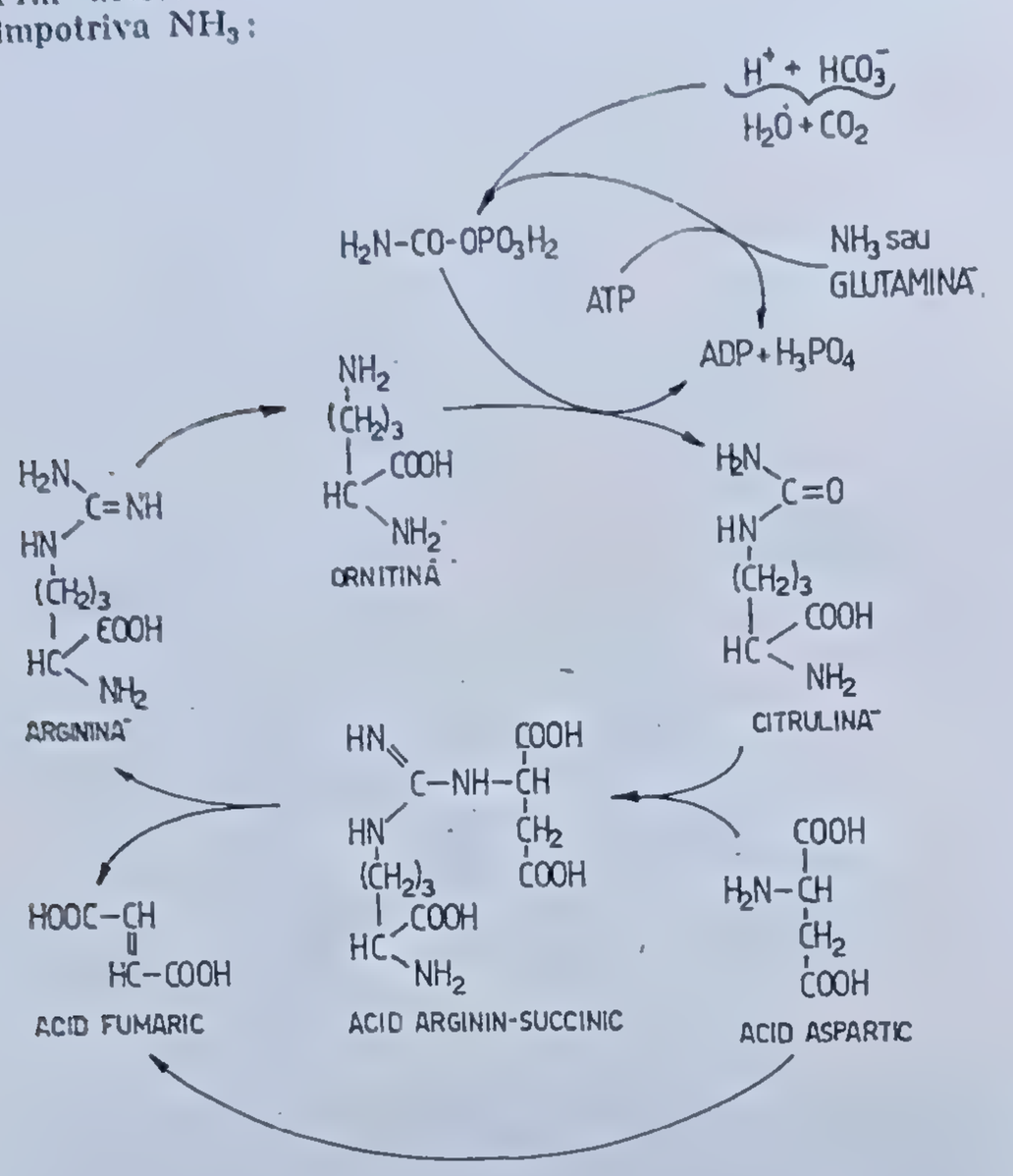
$$\begin{aligned} &NAD \times 3 = 9\ ATP \\ &FAD \times 1 = 2\ ATP \\ &GTP \times 1 = ATP \\ &\text{---------------} \\ &TOTAL = 12\ ATP\ (12 \times 7\ kcal/mol\ CH_3COOH) \end{aligned}$$

Din punct de vedere chimic, acest ciclu este constituit, după cum se observă, din fixări repetate de apă, urmate de reacții de dehidrogenare, amintind fotoliza apei. Oxigenul este integral fixat ca CO_2, în timp de hidrogenul, într-o formă deosebit de reactivă, ca proton, urmează să participe la numeroase procese biosintetice din organism. Faptul acesta reiese deosebit de limpede din reacția globală a procesului dehidrogenant:

$$CH_3-CO-S-CoA \rightarrow 2\,CO_2 + 8H + HS-CoA$$

Procesele ciclice nu sînt implicate numai în producerea biochimică de energie. Unele mecanisme ale detoxifierii organismelor au de asemenea caracter ciclic. Este cazul ciclului Krebs prin care se realizează, pentru organismele uricotelice, eliminarea continuă a NH_3, prin transformarea sa în uree, compus solubil, netoxic și ușor eliminabil (deși cu anumite inconveniente la depășirea unei anumite concentrații). De altfel, anumite organe (creierul) nu acceptă în totalitate acest mecanism de fixare și eliminare a NH_3, menținînd în paralel un alt sistem (acid glutamic/glutamină),

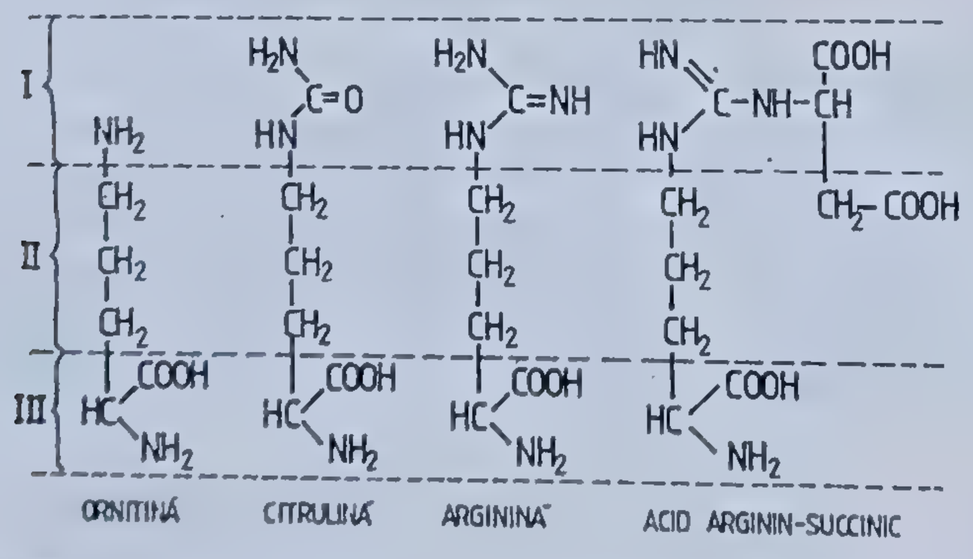
Prin aceste sisteme se realizează protecţia organismului împotriva NH_3:



Din ciclul ureogen se desprind cîteva concluzii importante pentru evoluţia **c.b.** metabolice:

a) Datorită apariţiei sale mult mai recente decît ciclul acizilor tricarboxilici, unde rolul principal îl au compuşii formaţi din 3 elemente (C, H, O), în ciclul ureogen rolul fundamental revine compuşilor formaţi din 4 elemente (C, H, O, N), adică aminoacizii.

b) Toţi aceşti aminoacizi sînt neproteici, avînd o structură ternară (formată din 3 regiuni):

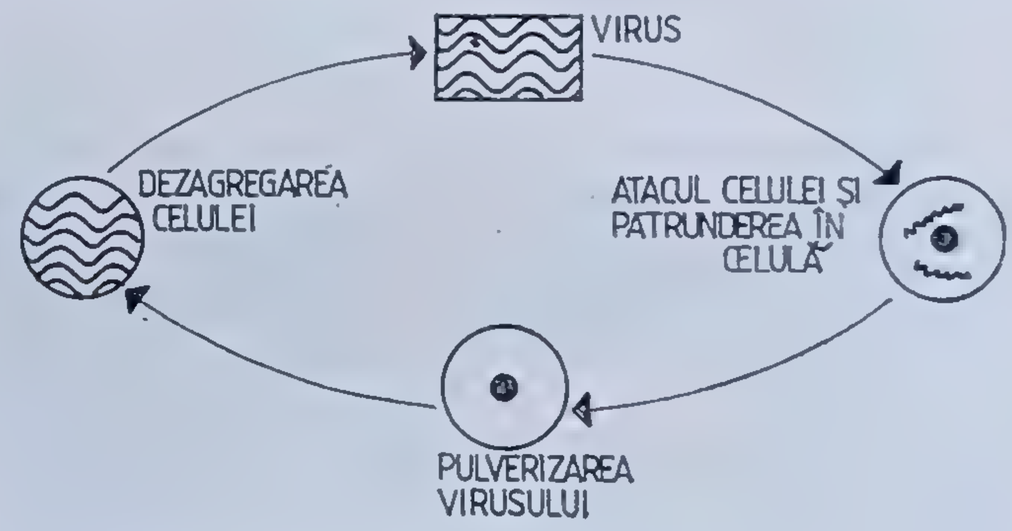


Regiunea I este zona procesului catalitic şi are prin urmare o poziţie exterioară în structura complexului enzimă-substrat, ocupînd spaţiul desfăşurării reacţiei propriu-zise, regiunea a II-a este lipsită de orice grupă funcţională şi are o structură identică pentru toţi cei 4 compuşi, ceea ce sugerează rolul pasiv de distanţier; regiunea a III-a are de asemenea structură şi rol identic pentru toţi cei 4 compuşi de fixare la structura enzimei producătoare a transformării, avînd rol de cofactori.

c) Procesul este endergonic ca desfăşurare (carbamil fosfatul se formează cu consum de ATP şi este el însuşi compus macroergic, acidul aspartic este cuplat la arginină tot prin consum de ATP, în fine arginina este un potenţial compus macroergic prin fosforilare, singura etapă cu eliberare de energie fiind cea finală — (formarea ureei din arginină).

d) Acest ciclu menţine doi dintre aminoacizii fixatori de NH_3; acidul glutamic (formarea carbanilfosfatului putînd porni de la NH_3 sau de la glutamină) şi acidul aspartic, prin a cărui dezaminare se formează prin intermediul acidului arginin-succinic, acidul fumaric. La formarea carbamil fosfatului se întrebuinţează glutamină şi nu asparagină care prin formarea unei structuri ciclice fixează mult prea ferm amoniacul. Cea de a II-a moleculă de amoniac din structura ureei este luată din acidul aspartic pe care procesul îl transformă în acid fumaric (un mecanism de fixare a NH_3 la acizii carboxilici nesaturaţi, inversat).

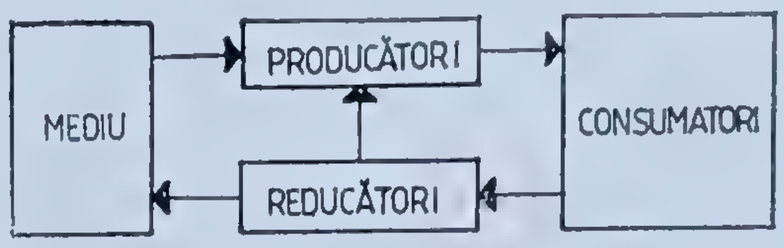
Comparînd cele două cicluri (al acizilor tricarboxilici şi cel ureogen) se constată că primul este degradativ şi exergonic, în timp ce al doilea este sintetizant şi endergonic, compusul format în ultimul caz fiind un pseudoprodus de asimilaţie (în sensul că este un compus propriu, realizat prin sinteză, însă pentru a fi eliminat). Un **c.b.** aflat la limita nivelelor macromoleculelor şi individual (nu încă celular) este ciclul infecţios al virusilor. El corespunde unui număr de mai multe etape, dintre care pentru simplificare vom considera următoarele: virus, atacul cu pătrunderea în celula gazdă, pulverizarea virusului, dezagregarea celulei şi revenirea la virus:



Virusul, o moleculă de ADN sau ARN, numit din această cauză adenovirus sau ribovirus, este un genom rudimentar protejat de o teacă (anvelopă) proteică, fiind deci un agregat molecular relativ simplu. La contactul cu celula gazdă, care se realizează în mod pasiv (virusul neavînd metabolism propriu şi deci nici posibilităţi de mişcare), datorită tecii sale proteice, străpunge membrana celulară, ajungînd în citoplasmă. În acest moment, abandonîndu-şi definitiv teaca, el îşi manifestă caracterul de replicon, începîndu-şi replicarea pe seama metabolismului celulei. Acest efort epuizează celula şi o face să ignore comenzile propriului nucleu pe care în cele din urmă chiar îl distruge. În această etapă, virusul este pulverizat. La epuizarea materialului nuclear, din care virusul edifică propriul acid nucleic, el se încapsulează, devenind vizibil şi deci de recunoscut. Cînd acest proces a luat sfîrşit, distrugerea celulei este definitivă. Acum s-au format multe copii noi ale virusului. Cu aceasta a luat sfîrşit ciclul infecţios. Există însă, mai ales la nivel individual, o serie de cicluri deschise. Le numim astfel, deoarece, deşi sînt desemnate cu termenul de ciclu (ciclul dezvoltării embrionare, ciclul dezvoltării individuale etc.), ele constau într-o secvenţă liniară, deschisă, de evenimente. Pentru aceste situaţii, termenul de ciclu are semnificaţia de repetabil. În acest sens, ciclul dezvoltării individuale este un ciclu numai în măsura în care individului îi urmează un descendent şi aceasta numai în creditul eredităţii şi cu ignorarea variabilităţii, fără de care însăşi existenţa ciclului dezvoltării individuale nu are sens. Mult mai întemeiat este, sub aspectul faptului imediat, termenul de ciclul dezvoltării embrionare, care are semnificaţia repetării unei succesiuni de faze de dezvoltare, mereu aceleaşi, şi repetînd mereu aceeaşi lecţie schematizată a filogeniei, terminînd invariabil

cu același individ comun în care de cele mai multe ori nu se poate recunoaște diversul de mai tîrziu. Tot din această categorie de **c.b.** face parte și ciclul de vegetație sau uneori ciclul vegetativ, ambele avînd semnificația unei secvențe de evenimente biologice, care se reiau mereu cu o anumită periodicitate. Se impune precizarea că fiecare asemenea ciclu are în centrul său de fiecare dată un alt individ, fiind în esență forme ale ciclului de dezvoltare individuală. Tot în cadrul dezvoltării individuale se mai disting grupe de evenimente fiziologice, de comportare etc., cu evoluție cu adevărat ciclică. Acest fapt este un rezultat al anumitor determinări temporare a individului. Unul dintre cele mai caracteristice **c.b.** de acest tip este ciclul nictemeral, care reprezintă șirul de stări succesive, repetabile, prin care organismele trec în decursul a 24 h (o zi și o noapte). În general, acest ciclu presupune două etape: una activă, corespunzînd zilei, și una pasivă, corespunzînd nopții. La plante, lucrurile se prezintă mai clar, ele avînd metabolisme foarte caracteristice și bine caracterizate prin produșii pe care îi elimină în mediu. Astfel, ziua, plantele absorb CO_2 și elimină O_2, în timp ce noaptea, din contra, absorb și consumă O_2 și elimină CO_2. La animale se pot evidenția cu ușurință căi umorale, metabolice, cu evoluție caracteristică, în funcție de succesiunea noapte—zi. Datorită unei specializări foarte avansate apărute la unele mamifere, dar dezvoltînd o tendință cu mult mai veche, se instalează la femele o nouă categorie de dezvoltare ciclică, și anume una umorală, ciclul oestral. Acesta este un **c.b.** adevărat, deoarece repetările evenimentelor se produc mereu, în limitele fizice ale unuia și aceluiași individ. Acest ciclu care pare foarte caracteristic sexului feminin provine, în realitate, dintr-un proces ciclic mai vechi și mult mai greu de observat. Este vorba de faptul că variații mensuale ale nivelului hormonilor sexuali există la multe specii, chiar și la indivizii de sex masculin (evident, cu variații individuale uneori destul de pronunțate). Acest lucru este numai în aparență surprinzător, întrucît la majoritatea speciilor hermafrodite se observă sau o predominanță a indivizilor de sex feminin (ceea ce statistic face din procesul variației lunare o regulă a speciei) sau o trecere a indivizilor de sex masculin la sexul feminin, odată cu înaintarea în vîrstă. Și în acest caz perioada masculină din viața individului este relativ redusă în raport cu restul feminin al vieții. Este deci normal ca elementele fiziologice caracteristice sexului numeric predominant să se regăsească sub forme de urme în fiziologia celuilalt sex. Desigur, problema este mai complicată dacă se consideră complementarismul celor două tipuri de hormoni, prezența unuia (de exemplu hormonul feminin) putînd fi funcțional mimată la indivizii de sex contrar (masculin), pur și simplu prin nivele mai scăzute ale hormonului propriu (masculin). De la acest model fac excepție nu numai hormonii necomplementari (reprezentînd specializări sexuale fiziologice foarte avansate) dar și cei complementari, pentru efectele lor mai specializate (care ulterior ca evoluție a hormonilor vor fi înlocuite cu hormoni specializați). Vorbind despre **c.b.** individuale se impune în mod logic să amintim după ciclul nictemeral și cel mensual, ciclul anual prezent la viețuitoarele a căror vîrstă se măsoară în ani. Unele plante și animale au în viața lor asemenea cicluri. Acest lucru pare să fie, la prima vedere, o consecință simplă a evoluției ciclice a climei în decursul unui an. Există însă și fapte care sugerează că asemenea variații nu sînt în exclusivitate de origine climatică (în sensul imediat al cuvîntului). Astfel, în zonele ecuatoriale, unde condițiile de climă nu au variații foarte ample, copacii au aceleași cercuri anuale care închid în ele un ciclu de vegetație. Pentru regiunile temperate nu este surprinzătoare apariția fenomenelor cu ciclicitate anuală, cum ar fi hibernarea, estivarea, formarea și căderea frunzelor la foioase etc.

De fapt, multe din aceste **c.b.** anuale țin nu numai de nivelul individual, ele fiind în egală măsură caracteristice nivelului populațional și al speciei. Există însă și **c.b.** anuale caracteristice speciei. Unul dintre acestea, avînd o evoluție ciclică, nu numai temporară dar și teritorială, este ciclul anual al migrației unor populații de păsări. Acest proces nu poate fi acțiunea unui individ izolat sau chiar a unui grup mic. Desfășurarea sa, cu mari implicații pentru progenitură și deci pentru specie, nu poate exista în afara cadrului ei, datorită unor mari dificultăți care adesea depășesc cu mult forțele unui individ. Aceasta devine o chestiune de integralitate a speciei. În continuare se pune problema următorului nivel de organizare a materiei vii, examinînd cele mai caracteristice cicluri ale nivelului biocenotic. Pentru aceasta este necesar să precizăm că la acest nivel se impune considerarea criteriului trofic. Circulația materiei și implicit a energiei asociate ei se desfășoară într-un ecosistem, între anumite categorii de organisme, și anume: producătorii, consumatorii și reducătorii. Ecosistemul schimbă materia și energia cu mediul, astfel încît în realitate există 2 cicluri: unul intern, al ecosistemului, și unul extins, cu participarea externă a mediului:



Primul ciclu este în sens strict un **c.b.** Cel de al doilea, în care este foarte evidentă participarea mediului abiotic, este un ansamblu de cicluri suprapuse, avînd o componentă biochimică și una geochimică. Din aceste motive ciclurile se numesc biogeochimice și nu geobiochimice, deoarece elementul mobil, motor, determinant este componenta biologică prin ansamblul proceselor biochimice, mediul abiotic reflectînd într-un mod pasiv activitatea sistemului biologic. Acest fapt este reflectat în diagramă, fiind posibilă închiderea unui ciclu pe elementele ecosistemului, pe elementele ecosistemului + mediu, dar nu între producători — reducători — mediu. Deși greu de sesizat la nivelul ecosferei și al universului, **c.b.** există și la aceste nivele. În univers apar și astăzi, și se regăsesc în meteoriți, substanțe organice de utilitate biologică, dar și de origine abiogenă, cum ar fi porfirina, bazele azotate, aminoacizii, zaharurile etc. Ele traduc tendința continuă a unor structuri chimice de a genera structuri vii, care se și formează în unele părți ale universului. Este exclus ca la scară cosmică aceste manifestări de viață să nu fie corelate, odată cu dezvoltarea lor, cel puțin la începuturile ei, urmînd legi comune.

CIFRĂ CETANICĂ, mărime pentru caracterizarea comportării combustibililor (motorinelor) în motorul cu aprindere prin comprimare (Diesel). În acest motor poate avea loc o ardere cu creștere rapidă de presiune, ca în motorul cu aprindere prin scîntei, care este însă cauzată de întîrzierea la aprindere a combustibilului. În motoarele Diesel rapide, combustibilul este injectat cu presiuni pînă la 1 500 bar, raportul de compresie fiind cuprins între 1/15 și 1/20. În aceste condiții, la sfîrșitul cursei de comprimare, presiunea din cilindrii motorului este de 35 — 50 bar, iar temperatura de 800...1 000°C. Pentru a folosi cît mai eficient energia combustibilului, injecția se face cu un avans convenabil, adaptat la calitatea de autoaprindere a combustibilului, la turația motorului etc. Cu cît avansul la injecție este mai mare, cu atît randamentul motorului va fi mai ridicat, bineînțeles dacă întîrzierea la aprindere a combustibilului va fi mai scurtă. Dacă aprinderea combustibilului injectat în motorul Diesel nu are loc imediat ce a ajuns în cilindru, se produce acumularea combustibilului, care se aprinde cu întîrziere și arde aproape instantaneu. Efectele acestei combustii anormale sînt la fel de dăunătoare ca și detonația în motorul cu aprindere prin scîntei. Spre deosebire de benzină, hidrocarburile componente ale combustibililor Diesel trebuie să se oxideze cu ușurință și să formeze peroxizi și alte produse

de oxidare incompletă, astfel încît autoaprinderea să se producă într-un timp foarte scurt. **C.c.** reprezintă valoarea determinată prin calcul din procentul în volum de cetan normal (hexadecan), căruia i s-a atribuit **c.c.** 100, într-un amestec cu heptametilnonan (cu **c.c.** 15), care reproduce calitatea de aprindere a unei motorine într-un motor special. Determinarea se face la turația motorului de 900 rot/min, cu un avans la injecție de 15° și la presiunea de injecție de 105 bar. Se compară calitatea de aprindere cu combustibili de referință constituiți din amestecul celor două hidrocarburi. **C.c.** este dată de procentul de cetan din amestecul corespunzător (la care se adaugă 0,15 % heptametilnonan). După o metodă mai veche se folosesc ca etaloane cetanul (CC=100) și α-metilnaftalina (CC=0). Parafinele se autoaprind cel mai ușor, iar hidrocarburile aromatice cel mai greu ; naftenele ocupă o poziție intermediară Parafinele normale au **c.c.** cea mai mare, izoparafinele avînd tendință mică la autoaprindere. Hidrocarburile cu punct de fierbere ridicat au **c.c.** maximă, fiind mai puțin termostabile decît cele cu masa moleculară mică. În cazul parafinelor (normale și ramificate) și al olefinelor creșterea **c.c.** cu numărul atomilor de carbon din moleculă este aproape liniară. Această relație nu se constată în cazul hidrocarburilor ciclice. În general, hidrocarburile nesaturate au o **c.c.** mică, cu unele excepții. Ramificarea catenei laterale a naftenelor micșorează **c.c.** Creșterea numărului de cicluri aromatice produce scăderea parametrului, iar lungirea catenei laterale o mărește. Catenele laterale drepte sînt mai favorabile decît cele ramificate (fig. 1).

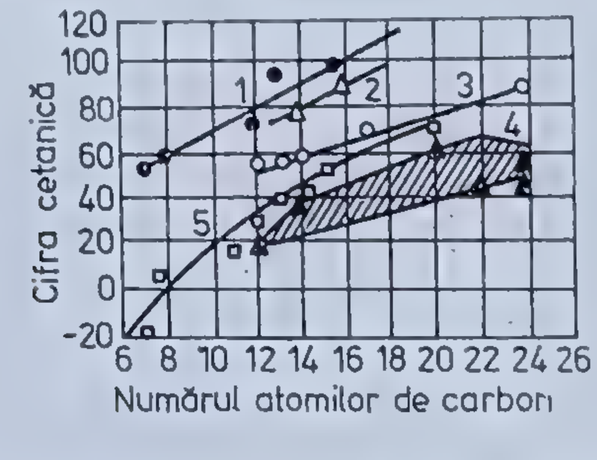


Fig. 1. Variația cifrei cetanice a diferitelor tipuri de hidrocarburi, în funcție de numărul atomilor de carbon din moleculă :

1 — parafine ; *2* — olefine ; *3* — monoalchil-naftene ; *4* — dialchil-naftene ; *5* — monoalchil-benzenice.

În locul **c.c.** comportarea la aprindere a motorinelor se poate calcula cu ajutorul unor caracteristici fizico-chimice ușor de determinat. Dintre acestea este de menționat, mai ales, *indicele cetanic*. Acesta se calculează cu densitatea în grade API și temperatura în grade Fahrenheit la care distilă 50 %, după o relație sau cu o nomogramă. Între valorile **c.c.** de 30 și 60 (valorile motorinelor uzuale), corelația dintre indicele cetanic astfel calculat și **c.c.** determinată pe motor este sub ± 2 unități cetanice pentru un număr mare de motorine. Metoda nu se aplică motorinelor care conțin aditivi pentru mărirea **c.c.** și nici hidrocarburilor pure sau de sinteză, păcurilor sau distilatelor din cărbuni. O caracteristică utilizată de mulți ani în locul **c.c.** este *indicele Diesel* (produsul densității motorinei în grade API cu punctul de anilină în grade Fahrenheit, împărțit la 100). Deoarece la aplicarea acestei relații s-au constatat abateri mari față de **c.c.**, indicele Diesel trebuie considerat numai ca o constantă de caracterizare a parafinicității și înlocuit cu indicele cetanic pentru scopuri de corelare cu **c.c.** Parafinicitatea motorinelor poate fi caracterizată, de asemenea, prin factorul de caracterizare, constanta temperatură de fierbere—densitate, punctul de anilină, *parachorul* etc. Valorile determinărilor în motorul de **c.c.** rămîn însă singure valabile pentru aflarea comportării la aprindere, deși s-au stabilit de mulți ani relații și față de cifra octanică (fig. 2).

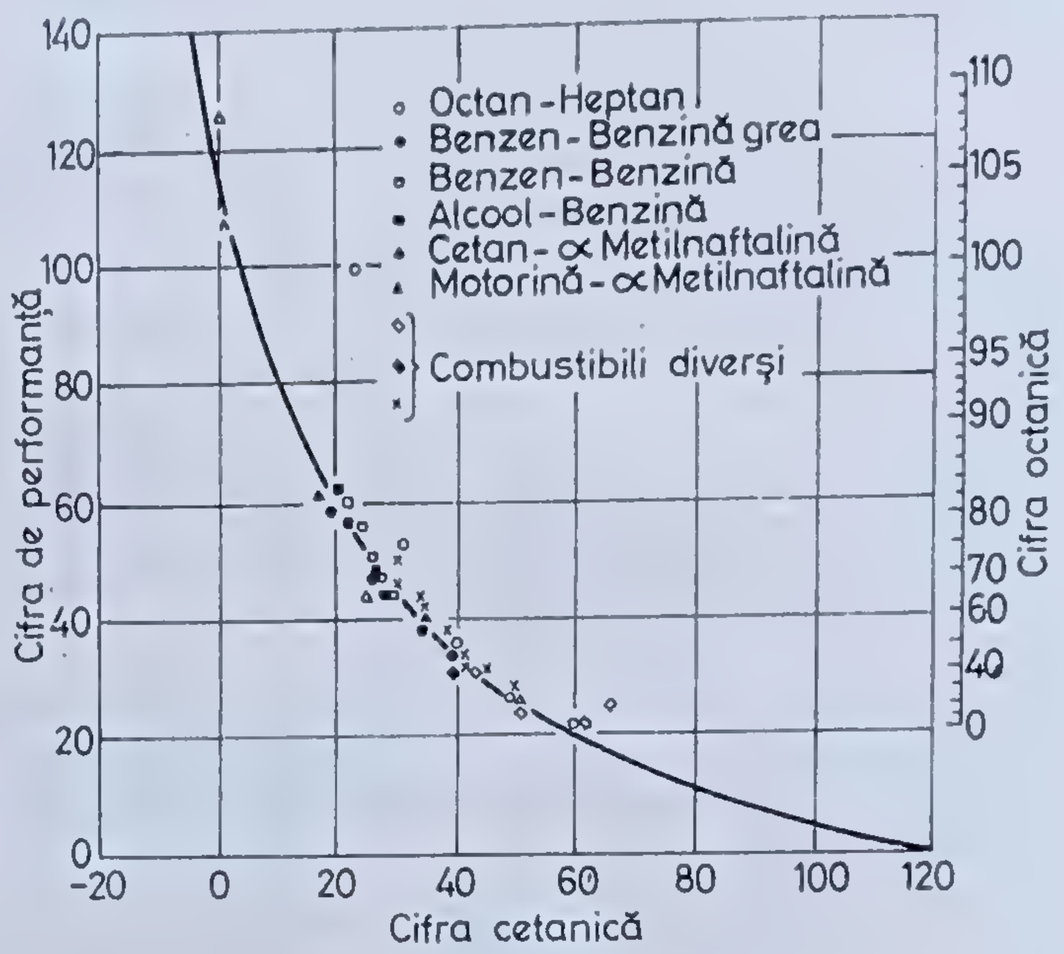


Fig. 2. Relația dintre cifra cetanică, cifra octanică motor și cifra de performanță a unor combustibili.

Bibl. : Rădulescu, G. A., Grigorii, D., Schorr, V., Popescu, D., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică. București, 1970 ; Vasilescu, C. A., Faur, S., Pimsner, V., Rădulescu, G. A., *Corelațiile dintre combustibilul lichid și motorul cu ardere internă*, Ed. Academiei R. S. România, 1972 ; Conrad, M., *Metode curente de analiză*, în *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, coord. Suciu, G. C. și Țunescu, R. C., vol. I, Ed. Tehnică, București, 1973.

CIFRĂ DE BROM, mărime care reprezintă gradul de nesaturare a produselor petroliere albe (benzină, petrol lampant, combustibil pentru turbomotoare, motorină, uleiuri rafinate etc.), grăsimilor, uleiurilor sicative etc. Este exprimată în g brom/100 g produs. Produsul petrolier se tratează cu o soluție cunoscută de bromură-bromat de potasiu, iar excesul de bromură-bromat se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu. Ca indicator se folosește o soluție de amidon. Metoda se aplică atît produselor petroliere cu diferite grade de nesaturare, cît și uleiurilor de origină animală sau vegetală etc., prin utilizarea unor soluții de bromură-bromat de concentrație diferită (0,1 N sau pentru **c. de b.** peste 10—0,5N). În metoda electrometrică (ASTM) o cantitate cunoscută de produs se dizolvă într-un solvent și se titrează cu o soluție standard de bromură-bromat de potasiu. Punctul final al titrării este indicat de momentul cînd prezența bromurii libere produce o schimbare bruscă a conductivității electrice a sistemului. Sin. *Indice de brom.*

Bibl. : STAS 311-68 (Cifra de brom a produselor petroliere) ; ASTM D-1159-66 și D 2710-72.

CIFRĂ DE COCS, mărime ce caracterizează reziduul lăsat de unele produse petroliere (motorina, uleiurile minerale, păcura și alte reziduri grele) supuse încălzirii într-un spațiu închis, cu acces limitat de aer, cu arderea în exterior a vaporilor degajați. **C.de c.** arată tendința produsului petrolier de a lăsa un reziduu cărbunos la temperatură ridicată sau în condiții de ardere. În general, valoarea ei crește cu masa moleculară a produsului examinat. De exemplu, **c. de c.** a uleiurilor fluide, bine rafinate, are valori sub 0,1 %, pe cînd pentru uleiurile

viscoase poate avea valori de cca 1%, iar pentru păcurile de ars de 10—15%. **C. de c.** nu depinde de densitate. Utilitatea ei pentru uleiurile lubrifiante aditivate este limitată, avînd în vedere prezența aditivilor pe bază de săruri metalice. În ultimul timp a început să se folosească și în Europa cifra de cocs Ramsbottom, determinată în mod asemănător ca în metoda Conradson, cu rezultate comparabile cu aceasta. Sin. *Cocs Conradson, Cocs Ramsbottom.*

Bibl.: Rădulescu, G. A., Grigoriu, D., Schorr, V., Popescu, D., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Conrad, M., *Metode curente de analiză* în *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, coord. Suciu, G. C. și Țunescu, R. C., vol. I, Ed. Tehnică, București, 1973; STAS 28—69 (Cifra de cocs a produselor petroliere).

CIFRĂ DE IOD, mărime pentru aprecierea gradului de nesaturare a produselor petroliere albe (benzină, petrol lampant, combustibil pentru turbomotoare, motorină, uleiuri rafinate etc.), grăsimilor, uleiurilor sicative etc. Se exprimă în g iod adiționat de 100 g produs examinat. Produsul se tratează cu o soluție cunoscută de iod, iar excesul de iod se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu, în prezența unei soluții de amidon, ca indicator. Este de semnalat că, pe lîngă reacțiile de adiție la dublele legături, se produc și reacții de substituție. **C. de i.** indică deci numai calitativ gradul de nesaturare. Prezintă utilitate în industria uleiurilor și grăsimilor: în cazul vopselelor dă o indicație asupra vitezei lor de uscare etc. Sin. *Indice de iod.*

Bibl.: STAS 315-74 (Cifra de iod a produselor petroliere).

CIFRĂ LUMINOMETRICĂ, mărime folosită pentru aprecierea comportării la ardere, în turbomotor, a combustibililor pentru aviație, deoarece nu s-a realizat un motor adecvat, așa cum se procedează în cazul cifrelor octanice și cetanice. Căldura radiată direct de flacără pereților metalici are o importanță, relativ mare, asupra funcționării turbomotorului. Un combustibil care arde cu flacără luminoasă, pentru o anumită viteză de degajare a căldurii, conferă pereților metalici o temperatură mult mai mare decît un altul a cărui flacără este neluminoasă sau transparentă. **C.l.** clasează combustibilii după o scară inversă, valorile mari aplicîndu-se combustibililor bogați în hidrogen. Determinarea se face într-un aparat special (ASTM D-1740—75) folosind două hidrocarburi de referință: izooctanul, cu valoarea maximă, și tetralina, care are valoarea minimă. De exemplu, hidrocarburile aromatice prezintă **c.l.** minime, cuprinse între —20 și +20; olefinele au **c.l.** mai bune, dar sînt generatoare de gume. **C.l.** a parafinelor normale scade cînd crește masa moleculară. **C.l.** ale izoparafinelor au valori mai mici decît ale parafinelor normale; de exemplu, pentru octanul normal este 219, iar pentru izooctan numai 100; ciclohexanul are **c.l.** 125, metilciclohexanul 101, decalina 53, combustibilii uzuali 45—60. În locul **c.l.** se recurge, de cele mai multe ori, la limitarea conținutului de hidrocarburi aromatice totale, respectiv naftenice (naftalină, acenaften și derivații lor alchilici) și la diferite alte determinări (înălțimea flăcării fără fum etc.).

Bibl.: Rădulescu, G. A., Grigoriu, D., Popescu, D., Schorr, V., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Vasilescu, C. A., Faur, S., Pimsner, V., Rădulescu, G. A., *Corelațiile dintre combustibilul lichid și motorul cu ardere internă*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1972.

CIFRĂ OCTANICĂ, valoare convențională care caracterizează *rezistența la detonație* a unui combustibil (benzină, amestecuri cu metanol etc.) pentru motoarele cu aprindere prin scînteie. Randamentul motorului cu benzină crește cu *raportul de comprimare*. În prezent, se construiesc motoare cu rapoarte de comprimare cuprinse între 8/1 și 10/1. Concomitent cu creșterea raportului de comprimare apar însă fenomene de detonație, preaprindere etc. Detonația se produce prin autoaprinderea și arderea cu viteză explozivă a amestecului benzină-aer din fața frontului de flacără de la scînteia electrică. În aceste condiții, creșterea presiunii datorată degajării bruște de căldură este atît de rapidă, încît ea acționează în contratimp asupra pistonului înainte ca acesta să ajungă la capătul cursei sale, sau se pierde contra inerției pistonului. Detonația se datorează oxidării hidrocarburilor cu formare de peroxizi, iar tendința la detonație depinde de natura, de mărimea și de forma moleculelor din benzină. Hidrocarburile aromatice și parafinele (de asemenea, olefinele) foarte ramificate sînt cele mai rezistente la detonație, iar parafinele normale sînt cele mai detonante. Naftenele și parafinele puțin ramificate prezintă o rezistență intermediară. Creșterea lanțului parafinelor mărește tendința la detonație. Rezistența la detonație este favorizată de gradul de ramificație și de grupele metilice în poziție centrală, respectiv de compactizarea moleculei. Olefinele posedă, în general, o mai mare rezistență la detonație decît parafinele corespunzătoare. Tendința la detonație a olefinelor este micșorată de aceiași factori ca în cazul parafinelor, precum și prin deplasarea dublei legături către centrul lanțului principal. Hidrocarburile aromatice sînt mult mai rezistente la detonație decît naftenele corespunzătoare. Lungirea catenei laterale mărește tendința la detonație, iar ramificarea o micșorează. Determinarea **c.o.** se face într-un motor monocilindric special, cu ajutorul unei scări convenționale. Aceasta reprezintă procentul în volum de izooctan (2,2,4-trimetilpentan) dintr-un amestec cu heptan normal, care are aceeași rezistență la detonație ca benzina examinată (izooctanului i se atribuie **c.o.** 100, iar heptanului normal **c.o.** 0). În cazul benzinei pentru autovehicule **c.o.** se determină după două metode: „research" (cercetare) (CO/R) și „motor" (CO/M). După metoda research determinarea se face la o turație a motorului de 600 rot/min, cu raportul de comprimare variabil și unghiul de avans la declanșarea scînteii de 13°. *Cifra octanică research* corespunde aproximativ funcționării motorului cu turații mici, la circulația prin orașe. După metoda motor, determinarea se face la turația motorului de 900 rot/min, cu raportul de comprimare și unghiul de avans la declanșarea scînteii electrice variabile, în funcție de raportul de comprimare. *Cifra octanică motor* corespunde funcționării motorului cu viteze mari, la circulația autovehiculului pe șosele. Pentru **c.o.** mai mari decît 100, determinarea se face prin comparație cu izooctan, în care se introduce tetraetilplumb în diferite proporții. **C.o.** research (preferată în ultimii ani) permite o apreciere mai bună decît **c.o.** motor, în ceea ce privește comportarea benzinei în motoarele moderne cu raport de comprimare ridicat. **C.o.** research este, de obicei, mai mare decît **c.o.** motor, cu o valoare care depinde de constituția chimică a hidrocarburilor componente. Diferența, numită *sensibilitate*, caracterizează gradul în care rezistența la detonație a benzinei variază cu turația motorului și cu temperatura din galeria de admisie. Parafinele (normale și ramificate) au o sensibilitate mică, iar aromaticele și, mai ales, olefinele, au o sensibilitate mare. De exemplu, valoarea sensibilității pentru benzinele de la distilarea atmosferică a țițeiului este 2, alchilate și izomerizate maximum 2, benzinele de cracare termică (cocsare, rupere de viscozitate) cca 6, benzina de cracare catalitică 12, iar pentru benzina de reformare catalitică 10; benzinele comerciale cu **c.o.** 90—100 au sensibilități de cca 10—12 unități octanice. În general, amestecurile binare de hidrocarburi pure arată că parafinele în parafine, parafinele în naftene și naftenele în naftene prezintă valori aditive pentru **c.o.** Amestecurile de parafine și olefine dau însă **c.o.** mai mari decît valorile calculate, la fel ca olefinele în naftene. Hidrocarburile aromatice prezintă, de obicei, valori mari în amestecuri cu alte clase de hidrocarburi. Componentul în cauză are o **c.o.** *de amestec* mai mare față de benzina de bază, în raport cu valoarea rezultată prin calcul, în funcție de proporția care intră în amestec. Diferitele clase de hidrocarburi se comportă variat în ceea ce privește valoarea **c.o.** stabilite pentru diferite

regimuri de funcționare a motoarelor. De exemplu, creșterea temperaturii fluidului răcitor din motor duce la o scădere a rezistenței la detonație a unor hidrocarburi, mărirea turației determină o creștere a rezistenței la detonație a parafinelor cu c.o. mică, iar influența combinată a turației și a temperaturii are efecte variate, în funcție de natura hidrocarburilor componente ale benzinei. Cum c.o. determinată în motorul special de laborator nu poate să corespundă comportării benzinei în autovehiculele de pe șosele, în diferite condiții de sarcină și de viteză, s-au elaborat metode de încercare pe șosele în autovehicule amenajate în mod adecvat. S-a stabilit astfel că media c.o. research și motor, $\frac{CO/R + CO/M}{2}$, constituie o valoare apropiată de c.o. „la drum". Împreună cu valoarea sensibilității, $CO/R - CO/M$, și cu ΔR 100°C, care este diferența dintre CO/R a benzinei totale și CO/R a fracției din benzină care distilă pînă la 100°C, precum și cu caracteristicile obișnuite (densitate, curbă de distilare, presiune de vapori), calitatea benzinei este suficient de bine definită în ceea ce privește comportarea în motor. De exemplu, $CO/R - CO/M$ și $\Delta CO/R$ 100°C trebuie să aibă valori minimale, motorul putînd astfel funcționa la fel de bine la turații mici sau mari, permițînd totodată accelerări rapide (CO/R 100°C are valoare apropiată de a benzinei totale). Cele două tipuri de benzine pentru automobile au avut, în perioada mai—octombrie 1981, următoarele valori octanice medii (116 probe de benzine „premium" și 51 „regular" prelevate în 15 țări europene):

Cifra octanică	Premium		Regular	
	Min.	Max.	Min.	Max.
CO/R	96,9	100	85,4	96,1
CO/M	86,0	91,5	81,3	88,0
CO/R 100°C	77,1	95,8	75,3	94,4
$CO/R - CO/M$	6,1	12,6	3,2	12,1
$CO/R - CO/R$ 100°C	2,4	19,9	0,9	14,1

Metanolul, etanolul și metilterț-butileterul (MTBE), folosiți în ultimii ani în proporții mici în benzină, prezintă următoarele c.o.:

	Metanol	*Etanol*	*MTBE*
CO/R	112	110	117
CO/M	92	90	101

Rezistența la detonație a benzinei de aviație se determină asemănător ca pentru benzina de automobile. Metoda „aviație" sau „amestec sărac" folosește un motor monocilindric cu turația de 1200 rot/min, raportul de comprimare variabil și avansul la declanșarea scînteii electrice de 35°. La fel ca în metoda motor, benzina se compară cu combustibili de referință la raporturile de comprimare și cu amestecurile sărace, care produc detonația maximă. În metoda „amestec bogat" sau „supraalimentare" se utilizează un motor cu raportul de comprimare 7/1, la turația de 1 800 rot/min și avansul la declanșarea scînteii electrice 45°. Motorul are presiunea la admisie mărită, prin supraalimentare, pînă la punctul unde se percepe o ușoară detonație. Proporția de combustibil din amestec se notează prin consumul specific. Se compară astfel puterea dezvoltată de motor cu benzina examinată, în aceleași condiții cu puterea dezvoltată de izooctan singur sau cu adaos de tetraetilplumb. Puterea constatată cu benzina, în procente, față de puterea combustibilului de referință, reprezintă rezistența la detonație a benzinei, exprimată prin *cifra de performanță*. Aceasta se bazează pe corelația dintre concentrația tetraetilplumbului în izooctan și puterea dezvoltată într-un număr de motoare tipice de aviație supraalimentate. De exemplu, dacă motorul dezvoltă cu benzina o presiune medie efectivă de 17,2 bar față de 14,7 bar cu combustibilul de referință, cifra de performanță va fi (17,2 : 14,7) 100 = 117 (v. *Cifră celanică*). Deoarece c.o. a benzinelor de aviație a depășit, de mulți ani, valoarea 100, determinările cu metoda supraalimentare se exprimă în cifre de performanță. În afara determinărilor pe motorul pentru c.o., s-au propus numeroase alte metode, în special pentru benzina de automobile. Dintre acestea se menționează metoda „monirex", bazată pe reacția premergătoare detonației prin măsurarea presiunii rezultate la oxidarea lentă a benzinei, și care dă rezultate practic identice cu cele din motor; prezintă avantajul de a putea fi aplicată în flux, în instalațiile din rafinării etc.

Bibl.: Rădulescu, G. A., Grigoriu, D., Schorr, V., Popescu, D., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970; Vasilescu, C. A., Faur, S., Pimsner, V., Rădulescu, G. A., *Corelațiile dintre combustibilul lichid și motorul cu ardere internă*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1972; * * * Octel Group Gasoline Survey-Europe, Ian. 1982, The Associated Octel Company, Ltd. — London.

CIMENT, material de construcție sub formă de pulbere fină, cu rol de liant hidraulic de origine minerală, care se obține prin măcinarea clincherului împreună cu unele adaosuri. Amestecat cu apa, are proprietatea de a face priză (se încheagă) în urma unor reacții chimice și, după un anumit timp, se întărește căpătînd consistența pietrei. După natura materiilor prime folosite la fabricarea c. se deosebesc: c. Portland cu variantele lui și c. aluminos.

C. *Portland*.

C. Portland se obține prin arderea pînă la vitrificare a unui amestec de materii prime care conțin carbonat de calciu (calcar, cretă) și argilă, sau a marnelor calcaroase de o anumită compoziție chimică. În clincherul obținut se macină, în amestec cu 3% gips și pînă la 15% adaosuri hidraulice, zguri de furnal, cenușă, diferite roci vulcanice sau sedimentare. Calitatea c. depinde de compoziția clincherului, de structura fizică și compoziția mineralogică a materiei prime, de felul combustibilului și cantitatea de cenușă, de temperatura și durata de ardere, de viteza de răcire a clincherului și de finețea de măcinare a c. Clincherul de c. Portland are următoarea compoziție chimică: *silicat tricalcic*, $3CaO \cdot SiO_2$, *alit*, plăci trigonale, incolore, d 3,25; *silicat dicalcic* $2CaO \cdot SiO_2$, *belit*, cristale rotunjite de culoare gălbuie, care se prezintă în trei forme: α, ce apare în clincherul supraars, β în clincherul ars la temperaturi joase și răcit încet și forma β′ rezultată prin transformarea polimorfă a formei α; *aluminat tricalcic*, $3CaO \cdot Al_2O_3$, *celit*; *alumoferit tetracalcic*, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, *brownmillerit*, cristale de culoare închisă; *masa vitroasă*, restul de topitură eutectică din care au cristalizat ceilalți componenți mineralogici și care umple interstițiile cristalelor formate. Pentru caracterizarea raporturilor dintre oxizi, se utilizează doi moduli: modulul de silice și modulul de alumină. *Modulul de silice* (M_{Si}) reprezintă raportul conținutului, în procente, dintre dioxidul de siliciu și suma oxizilor de fier și aluminiu:

$$M_{Si} = \frac{SiO_2\,\%}{Al_2O_3\,\% + Fe_2O_3\,\%}$$

și variază între 1 și 4. După valoarea lui se deduc proprietățile tehnice ale c. și de vitrificare a clincherului. La un clincher cu M_{Si} ridicat predomină proprietățile imprimate de silicații de calciu; în schimb se arde greu. Un modul de silice mic indică o clincherizare ușoară a materialului supus arderii. *Modulul de aluminiu*, (M_{Al}), reprezintă raportul conținutului, în procente, dintre oxidul de aluminiu și oxidul de fier

$$M_{Al} = \frac{Al_2O_3\,\%}{Fe_2O_3\,\%}$$

și variază între 0,2 și 5. Un clincher cu modulul de alumină ridicat conține un procent mare de aluminați, iar unul cu M_{Al} mic conține un procent mare de feriți.

Fabricarea c. *Portland*. În funcție de pregătirea amestecului de materii prime pentru ardere se deosebesc trei procedee: procedeul uscat, procedeul umed și procedeul semiumed.

Procedeul uscat, în care materiile prime se usucă, se macină și se amestecă, este procedeul cel mai întrebuințat și se aplică materiilor prime dure, ușor de măcinat, pe cît posibil omogene și conținînd un procent mic de umiditate. Procedeul necesită sisteme speciale de măcinare pentru fiecare material separat și aparate care să le amestece foarte bine.

Procedeul umed, în care materiile prime se fărîmițează și se amestecă cu o cantitate mare de apă, omogenizarea avînd loc în stare de pastă. Față de metoda uscată, are mai multe avantaje: posibilitatea unei măcinări mai fine, o omogenizare perfectă, o ardere mai completă, un c. de o mai bună calitate, suprimarea instalației de uscare și o dezvoltare de praf mai mică. În schimb, necesită un consum de combustibil mai mare și prezintă pericolul înghețării apei în conducte și a pastei în bazine, în timpul iernii.

Procedeul semiumed este procedeul în care unul din componenții materiilor prime, uscat și măcinat grosier, se macină definitiv împreună cu celălalt component, amestecat în prealabil cu apă. Amestecurile de materii prime se ard în cuptoare rotative sau, în cazul procedeului uscat, în cuptoare rotative sau verticale (cu cuvă). În fig. 1 se prezintă schema de prelucrare a c. Portland după procedeul uscat. Cuptoarele rotative funcționează cu praf de huilă, cu gaze sau cu păcură. La materia primă a clincherului se adaugă, în procente relativ mici, substanțe care au ca efecte coborîrea temperaturii de clincherizare cu 50...150°C, mărirea producției, reducerea consumului de combustibil și prelungirea durabilității cărămizilor refractare folosite la căptușirea cuptorului. Unei reduceri a temperaturii de clincherizare cu 10°C îi corespunde o creștere a producției cu 1% și o scădere a consumului specific de căldură cu cca 15 kcal/kg clincher. Unii mineralizatori pot influența calitatea clincherului, mărind rezistența mecanică a c., ori pot determina un efect de fluidificare a pastei

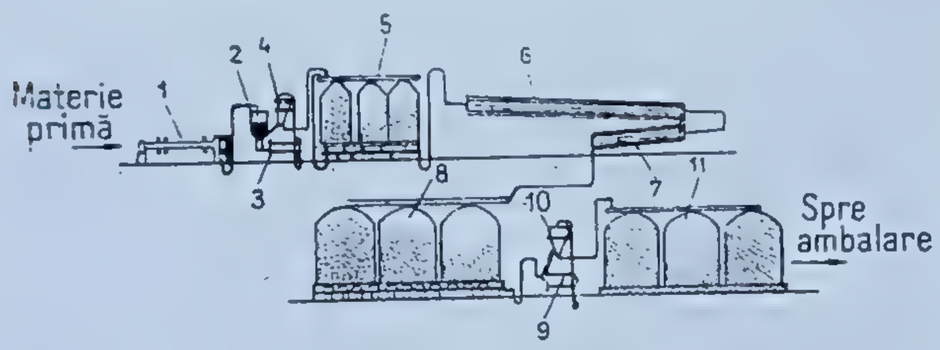


Fig. 1. Schema de fabricare a cimentului Portland după procedeul uscat:
1 — toba de uscare; *2* — buncăr pentru materia primă uscată; *3* — moară; *4* — separator; *5* — silozuri pentru făină brută; *6* — cuptor rotativ; *7* — tobă pentru răcirea clincherului; *8* — silozuri pentru clincher; *9* — moară pentru măcinarea clincherului; *10* — separator; *11* — silozuri pentru ciment.

și prin aceasta o creștere a producției cu 1% și o scădere a consumului specific de căldură cu cca 20 kcal/kg clincher. În calitate de mineralizatori se folosesc cu succes: fluorura de calciu (CaF_2), fluorura de sodiu (NaF), hexafluorosilicatul de sodiu (Na_2SiF_6), gipsul ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), dolomita ($Ca, Mg(CO_3)_2$), clorura de calciu ($CaCl_2$), cenușa de pirită și altele. Un adaus de ~1% fluorură de calciu scade temperatura de vitrificare de la 1 300°C la 1 150°C, lungind zona de clincherizare și mărind durata de expunere a clincherului la temperatura de vitrificare. Amestecul de materii prime care intră în cuptorul rotativ trece progresiv prin diferite zone de temperatură, suferind o serie de procese. *Zona de uscare și evaporare a apei higroscopice* (100...200°C) este zona în care, la început, pasta devine mai fluidă, curgînd spre partea de jos a cuptorului, apoi, după evaporarea apei, se usucă și se aglomerează în bulgări mari; după uscarea definitivă, aceștia se sfărîmă în bucăți mici foarte rezistente. *Zona de preîncălzire* (200...800°C) se caracterizează prin aceea că odată cu creșterea temperaturii încep o serie de reacții chimice. Mai întîi, între 300...400°C, se produce arderea impurităților de natură organică. La 450°C se deshidratează caolinitul din argilă cu formarea de metacaolinit, iar între 600...800°C începe disocierea parțială a carbonaților cu formare de oxizi metalici:

$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2;\ M = Ca, Mg$$

Odată cu formarea, în special, a CaO liber încep și primele reacții în fază solidă între acesta și Al_2O_3, SiO_2 și Fe_2O_3. *Zona de calcinare* (800...1100°C). Se continuă disocierea carbonaților și se începe formarea silicatului dicalcic $2CaO \cdot SiO_2$ și a aluminatului monocalcic $CaO \cdot Al_2O_3$ cu viteze foarte mici:

$$2\,CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2$$

$$CaO + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3$$

Zona reacțiilor exoterme (1100...1300°C) conduce la disocierea completă a carbonaților și la continuarea reacțiilor în fază solidă cu viteze mult mai mari. Totodată, aluminatul monocalcic format reacționează cu oxidul de calciu în exces, transformîndu-se în trialuminat pentacalcic $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, iar acesta, la rîndul lui, trece (la cca 1300°C) în aluminat tricalcic pe baza unor reacții exoterme:

$$3(CaO \cdot Al_2O_3) + 2\,CaO = 5CaO \cdot 3Al_2O_3$$

$$5CaO \cdot 3Al_2O_3 + 4\,CaO = 3\,(3CaO \cdot Al_2O_3)$$

Simultan, în acest domeniu de temperatură au loc și reacții în fază solidă între CaO, Fe_2O_3 și Al_2O_3, rezultînd feritul dicalcic, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, și feritaluminatultetracalcic, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, pe baza reacțiilor:

$$2\,CaO + Fe_2O_3 = 2CaO \cdot Fe_2O_3$$

$$4\,CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$$

Deoarece reacțiile ce au loc în această zonă de temperatură sînt exoterme, cu mare degajare de căldură, ea se întinde pe o lungime de cîțiva metri, fiind cuprinsă între zona de calcinare și cea de clincherizare. Materialul care parcurge această zonă începe să se aglomereze în granule friabile, din ce în ce mai mari, rotunjite, de culoare galbenă. *Zona de clincherizare* începe la temperatura de 1300°C, crește pînă la 1450°C și apoi scade din nou la 1300°C. La intrarea în această zonă, o parte din material începe să se topească. Apariția fazei lichide creează condiții favorabile saturării silicatului dicalcic cu oxid de calciu:

$$2CaO \cdot SiO_2 + CaO = 3CaO \cdot SiO_2$$

Materialul vitrificat care iese din cuptor, *clincherul*, după ce trece printr-o tobă de răcire se depozitează în silozuri timp de 20—25 zile; apoi se macină, se trece printr-un separator și se depozitează din nou 10—20 zile în alte silozuri. C. se ambalează în butoaie sau în saci de hîrtie sau de pînză de sac cu ajutorul unor mașini speciale. Se poate transporta și în vagoane sau autocamioane speciale.

Proprietăți.

Priza c. Prin amestecare cu apă, în anumite proporții, c. se transformă într-o pastă plastică cu caracter coloidal, capabilă să aglomereze materiale luerte (nisip, pietriș etc.), care cu timpul își pierde plasticitatea și se întărește formînd un corp rigid cu rezistență mare. Întărirea c. se face în două etape: *priza*, timpul necesar întăririi c. pînă își pierde plasticitatea, care variază cu natura c., și *faza de întărire*, perioada ulterioară de creștere a rezistenței pietrei de c. La baza acestor reacții se află o serie de procese de hidroliză ce au loc la amestecarea c. cu apa, cînd componenții mineralogici ai clincherului

se transformă în compuși de hidratare cu o degajare apreciabilă de căldură:

$$2CaO \cdot SiO_2 + H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + (n+1)H_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + Ca(OH)_2;\ n = 1{,}5-4$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 7\,H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

În timp, gelurile de hidrosilicați și hidroaluminați formați prin pierderea apei de hidratare și cristalizare fac ca pasta de c. să se transforme într-un corp rigid și cu rezistență mecanică foarte mare.

Procesul de hidratare, respectiv cantitatea de apă legată de componenții mineralogici, variază cu timpul și cu natura componentului. Cel care se hidratează mai repede în primele trei zile este $3CaO \cdot SiO_2$, ajungînd la 82,6% (tabelul) 1).

Tabelul 1

Hidratarea componenților mineralogici, %

Componenții mineralogici	3 zile	7 zile	28 zile	90 zile	160 zile
$3CaO \cdot Al_2O_3$	35,6	45,9	68,6	93,2	93,9
$2CaO \cdot SiO_2$	7,3	10,7	11,3	29,1	29,7
$3CaO \cdot SiO_2$	82,6	81,6	84,3	91,4	93,4
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	69,5	70,9	73,5	89,0	91,2

Rezistența mecanică variază cu timpul și natura componentului mineralogic, rezistențele cele mai mari la compresiune fiind date de $3CaO \cdot SiO_2$; după 3 zile atinge valoarea 247 kgf/cm² (tabelul 2). *Căldura de hidratare* este influențată de compoziția

Tabelul 2

Rezistența la compresiune, kgf/cm²

Componenții mineralogici	3 zile	7 zile	28 zile	90 zile	180 zile
$3CaO \cdot SiO_2$	247	316	439	588	590
$2CaO \cdot SiO_2$	5	14	35	43	125
$3CaO \cdot Al_2O_3$	77	83	72	96	66
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	117	124	149	185	270

mineralogică a clincherului, de adaosuri și de suprafața specifică a c. În general, ea este influențată pozitiv de $3CaO \cdot SiO_2$, de adaosurile hidraulice (cum sînt: trasul, zgura de furnal) și crește cu creșterea suprafeței specifice a c.

Contracția de întărire este determinată de modificările chimice. C. cu conținut mare de $3CaO \cdot SiO_2$ dau contracțiile cele mai mari la uscare.

Condițiile impuse c. Portland. Principalele condiții impuse c. Portland, prevăd: un conținut de maximum 2,5% SO_3, 4,5% MgO și 5% pierderi la calcinare; finețea la măcinare să fie astfel încît reziduul pe sită cu ochiuri de 0,09 mm să nu treacă de 20%; începutul prizei să se facă după 30 min, iar sfîrșitul să apară cel mult după 12 h din momentul amestecării cu apă. După gradul de rezistență, c. Portland se livrează în 6 calități: 200, 250, 300, 400, 500 și 600. Aceste calități se referă la limita de rezistență la compresiune (kg/cm²) a epruvetelor obținute din mortarul 1:3 ciment-nisip, după 28 zile de la fabricare.

Clasificarea c. *Portland*

După moduli:

C. *Portland normal*, cu adaosuri hidraulice sub 10%, are $M_{Si} = 1{,}8-3$ și $M_{Al} = 1{,}4-3{,}5$.

C. *silico-Portland*, cu conținut de silice, se arde mai greu și necesită adăugare de mineralizatori; au $M_{Si} = 3{,}5$ și $M_{Al} = 1{,}4-3{,}5$.

C. *fero-Portland* au modulul de alumină sub limita inferioară, adică $M_{Al} = 1{,}4$, și pot fi silicioase ($M_{Si} = 1{,}8-3$), cum sînt cele de tip Ferrari ($M_{Al} = 0{,}64-1$ și $M_{Si} = 1{,}8-3$) sau nesilicioase ($M_{Si} = 1-1{,}8$ și $M_{Al} = 0-1{,}4$).

C. *alumino-Portland*, cu conținut foarte ridicat de aluminat tricalcic, au $M_{Al} = 3{,}5 \div 5$.

C. *Portland alb* este caracterizat printr-un modul de alumină foarte mare $M_{Al} = 15-20$ și un conținut mic de Fe_2O_3.

După domeniul de utilizare:

C. *pentru beton armat*, folosit în construcții, are rezistențe inițiale mari, fapt care-i permite o decofrare rapidă a betonului turnat. La noi în țară se fabrică la Turda, Fieni, Brașov, Cernavodă, Brăila, Medgidia, Bicaz, Tîrgu Jiu.

C. *hidrotehnice*, utilizate în construcții de baraje, ecluze, dane etc., caracterizate printr-o căldură de hidratare mică (spre a nu fisura în timpul prizei și întăririi), sînt impermeabile și negelive (rezistență la cicluri repetate îngheț-dezgheț).

C. *maritime*, rezistente la acțiunea agresivă a apelor puternic saline, sînt utilizate la construcția digurilor. Se fabrică la Cernavodă.

C. *rutiere*, caracterizate prin rezistențe finale mari, contracții mici și rezistență mare la uzură, se utilizează la construcția de drumuri.

C. *de sonde* se folosește la betonarea sondelor prin injectare. Are proprietăți în funcție de natura sondelor. Se deosebesc c. de sonde pentru adîncimi mici, mijlocii și mari, pentru sonde la presiuni mari sau la temperaturi înalte. Se fabrică la Fieni.

C. *albe sau colorate* se utilizează la lucrări de fațade, scări, pietre artificiale sau decorații arhitectonice. Cele colorate se obțin prin introducerea în ciment a diferiți pigmenți minerali.

C. *metalurgic* se obține prin măcinarea laolaltă a unui amestec format din 70—80% clincher de c. Portland cu 20—30% zgură granulată de cuptoare înalte, obținută la fabricarea fontei. Se aseamănă cu c. Portland, însă au o rezistență mai mică cu 9% după 56 de zile și nu se pot întrebuința la temperaturi sub 5°C. Se întrebuințează la prepararea betoanelor, mortarelor și a tencuielilor. Are o rezistență mai mare la acțiunea apelor agresive decît c. Portland normal, dar se întărește mai încet la temperaturi joase.

C. *Portland de zgură* se obține prin măcinarea împreună a zgurilor bazice de cuptoare înalte, granulate, cu pînă la cel mult 85% și cel puțin 15% clincher de c. Portland. Uneori li se mai adaugă pînă la 3% gips.

C. *cu întărire rapidă* sînt c. cu adaos de gips sau alte substanțe minerale, care determină întărirea betonului încă din primele ore de la turnare, permițînd o decofrare mai rapidă și o reducere a timpului de execuție.

C. *expansiv*, c. cu adaos de ipsos și de hidroaluminat tetracalcic, este utilizat la fixarea mașinilor în fundații, la înnădirea unor piese din beton etc.

Clincherul de c. aluminos

C. aluminos se obține prin topirea unui amestec de materiale fin măcinate, bogate în alumină, de exemplu, bauxită cu

calcar. Acestea trebuie să aibă un conținut mic în SiO_2 și Fe_2O_3. Clincherul de c. aluminos conține următorii constituenți mineralogici: *aluminatul monocalcic*, $CaO \cdot Al_2O_3$, cristale prismatice, incolore, aspect fibros și proprietăți hidraulice. Este componenta predominantă a c. aluminos; *rialuminatul pentacalcic*, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, cristale verzi, aciculare; *silicatul aluminodicalcic*, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, cristale prismatice sau tablete grăunțoase, fără proprietăți hidraulice; *feritaluminatul tetracalcic*, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; *silicatul dicalcic*, $2CaO \cdot SiO_2$, cristale rotunjite de culoare gălbuie; *masa vitroasă*, restul de topitură care umple interstițiile cristalelor, fără proprietăți hidraulice. Caracterizarea c. aluminos se face prin moduli care se deosebesc de ai c. Portland:

$$M_{Al} = \frac{Al_2O_3\,\%}{SiO_2\,\%}\ ;\quad M_{Fe} = \frac{Al_2O_3\,\%}{Fe_2O_3\,\%}$$

Cele mai mari rezistențe mecanice se obțin atunci cînd $M_{Al} = 29-30$, iar $M_{Fe} = 9-11$. Cu cît c. au M_{Al} și M_{Fe} mai mari, cu atît timpul de priză este mai mic. Componentul cu cele mai bune proprietăți de întărire hidraulică este aluminatul monocalcic:

$$2(CaO \cdot Al_2O_3) + 10\,H_2O = 2CaO \cdot Al_2O_3 : 7H_2O + 2\,Al(OH)_3$$

Spre deosebire de c. Portland, hidratarea c. aluminos necesită o cantitate mai mare de apă, iar după întărire, masa betonului nu conține $Ca(OH)_2$. Deoarece procesul de întărire în urma hidratării are loc destul de rapid, c. aluminoase se caracterizează prin întărire rapidă. C. aluminos se utilizează în lucrări de construcții speciale, cum sînt cele subterane care vin în contact cu ape agresive, precum și la lucrări care cer o întărire rapidă, la betonări în timpul iernii (deoarece hidratarea se face cu degajarea unei cantități de căldură), la cimentarea sondelor, în lucrări maritime, fiind stabil față de apa mării. Nu trebuie amestecat cu var sau c. Portland, nici în cantități foarte mici, deoarece priza lui devine foarte rapidă.

CINABRU, HgS, masa mol. 232,67, sulfură de mercur naturală, cristale trigonale, clasa trapezoedrică P, o structură de NaCl deformată, cu NC = 6 pentru mercur și sulf. Prezintă culoare roșie-carmin, uneori cu reflexe cenușii de plumb, urma roșie, luciu adamantin, semitransparent, casant, clivaj foarte bun, sublimează la 583,5°C și nu este bun conducător de electricitate. Conține 86,2% Hg și 13,8% S. Se recunoaște ușor după culoarea roșie, duritate mică 2—2,5, densitate mare d 8,09—8,20 și reacții pirognostice și chimice. Încălzit pe cărbune, sublimează fără a lăsa urme, iar în tub închis dă un sublimat negru format din HgS și mercur. Se dizolvă în apă regală și soluții alcaline. Se găsește sub formă de cristale mici sau plăci groase, foarte frecvent sub formă de granule diseminate în mase compacte, precum și sub formă de efluorescențe și pojghițe pulverulente. Zăcămintele sînt exclusiv de origine hidrotermală, formate la temperaturi joase din soluții epitermale, sub formă de filoane în asociație cu stibina, pirita, mai rar, mispichelul, realgarul, uneori blenda, calcopirita etc. Cele mai importante zăcăminte se găsesc în Spania (Almaden), R. S. F. Iugoslavia (Idrija), S.U.A. (California), U.R.S.S. (Donbas, Altai). În țara noastră se cunosc mineralizații cu mercur în parte exploatabile în zona Valea Dosului în Munții Apuseni. Zăcămîntul de bază este localizat în Dealul Dumbrava și constă din impregnațiuni în sedimente cretacice. C. este aproape unica sursă din care se extrage mercurul. C. se utilizează și la prepararea vopselelor pentru pictură.

Bibl.: Betehtin, A. G., *Curs de mineralogie*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă); Ilipan, Raluca, Cetonu, I., *Chimia metalelor*, vol. 2, Ed. Didactică și Pedagogică, 1969; Gădea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1978.

CINAMIC, ACID ~, (acid β-fenilacrilic), $C_9H_8O_2$, $C_6H_5CH{=}CHCOOH$, masa mol. 148,15. Prezintă doi izomeri geometrici, forma *trans* (numită acid cinamic) și forma *cis*, cunoscută sub forma a trei modificații polimorfe: acid alocinamic Liebermann, cu p.t. 68°C, acid izocinamic Liebermann, cu p.t. 57°C, și acid izocinamic Erlenmeyer, cu p.t. 38...46°C (solubil în acid acetic). Acidul alocinamic este forma cea mai stabilă a izomerului *cis*. Acidul cinamic se găsește atît în stare liberă, cît mai ales sub formă de esteri (etilic, cinamilic, benzilic, fenilpropilic), în diverse uleiuri esențiale, rășini și balsamuri — ulei de scorțișoară, storax, balsam de Peru, de Tolu, extract de vanilie, în frunzele de coca etc. A fost observat prima dată de Trommsdorf, în 1780, în uleiul de scorțișoară, dar a fost confundat cu acidul benzoic. Structura sa a fost stabilită de Dumas și Peligot, în 1835, iar prima sinteză din benzaldehidă și clorură de acetil a fost făcută de Bertagnini în 1856. Procedeul, devenit clasic, de sinteză din benzaldehidă, anhidridă acetică și acetat de sodiu a fost elaborat de Perkin în 1877. Acidul cinamic este un solid cristalin, alb sau slab gălbui, puțin solubil în apă, mai ușor solubil în etanol (1 p. la 4,2 p. alcool etilic absolut la 0°C) și în cloroform (1 p. la 17 p.), foarte solubil în eter etilic. Cristalizează din apă sub formă de ace și din soluție apoasă de alcool etilic sub formă de prisme monoclinice. Compusul este antrenabil cu vapori de apă. În spectrul ^1H RMN, protonii vinilici sînt puternic dezecranați:

	Ph — CH = CH — COOH		
δ (ppm)	7,83	6,46	13,21

Tabelul 1

	Acid cinamic	Acid alocinamic
p.t., °C	133	68
p.f., °C/mm Hg	300/760 173/10	125/19
d_4^{40}	1,2475	1,284
pK_a(25°C)	4,43	3,85
Solubilitate în H_2O/°C	0,42 g/l (18) 0,54 g/l (25) 0,78 g/l (35) 1,09 g/l (45)	6,9 g/l (18)

Metode de preparare

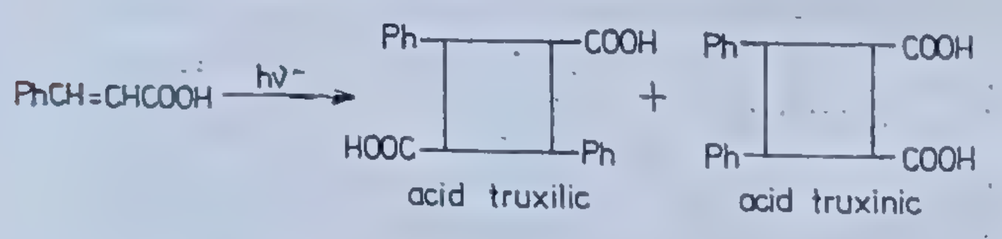
Cea mai utilizată metodă de preparare la scară industrială a acidului cinamic este sinteza Perkin:

$$PhCHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} PhCH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

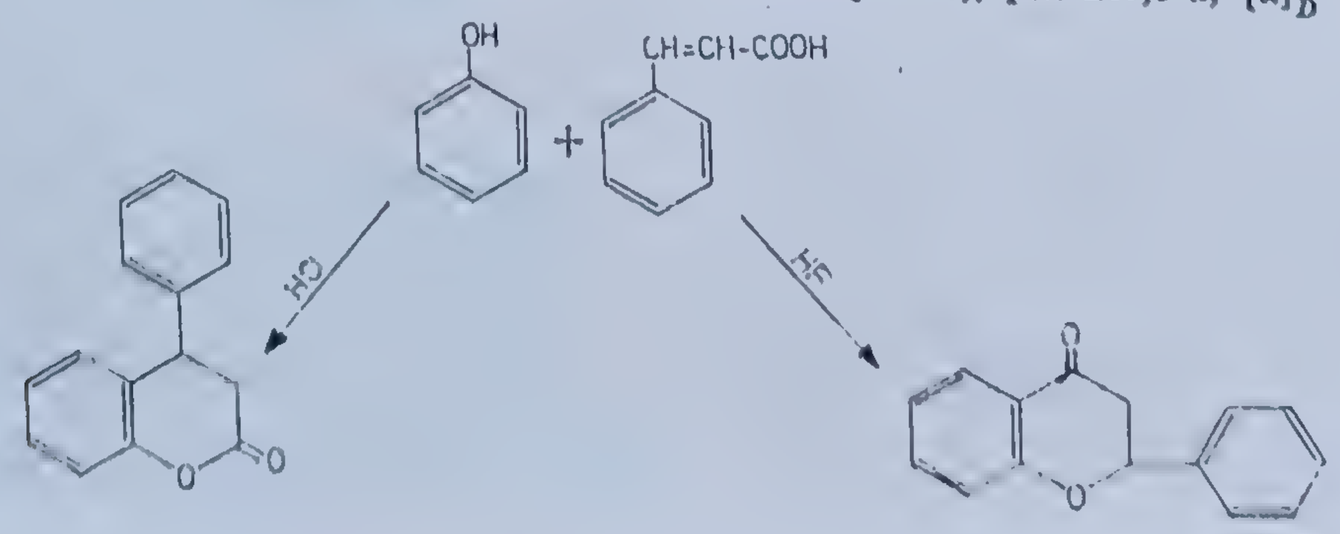
Tot la scară industrială se mai utilizează și metoda Knoevenagel, din benzaldehidă cu acid malonic în prezență de amine (piridină, piperidină sau benzilamină), sau procedeul din clorură de benziliden și exces de acetat de sodiu la 180...200°C.

Alte metode, fără interes preparativ, se bazează pe oxidarea aldehidei cinamice cu acid cromic sau peroxid de hidrogen, în prezență de heteropoliacizi, sau cu oxigen, în prezența unui catalizator de argint în mediu puternic bazic; oxidarea benzilidenacetonei cu hipocloriți (prin reacția haloformă); reacția benzaldehidei cu cetenă în prezență de trifluorură de bor; reacția stirenului cu clorură de oxalil sau cu bromotriclorometan în prezență de acid acetic și acid percloric. Acidul alocinamic se prepară din acid cinamic prin iradiere cu radiații UV sau prin hidrogenarea parțială stereospecifică a acidului fenilpropiolic.

Reacții
Acidul cinamic prezintă proprietățile chimice caracteristice grupei carboxil, dublei legături etilenice și ale nucleului benzenic. Sărurile de amoniu și de metale alcaline sînt solubile în apă, pe cînd sărurile de metale alcalino-pămîntoase sînt doar parțial solubile în apă. Reacționează cu clorurile de fosfor sau cu clorura de tionil formînd *clorura de cinamoil*, cu p.t. 35...36°C, p.f. 170°C/58 mm Hg, 131°C/11 mm Hg, solubilă în tetraclorură de carbon și eter de petrol. Prin reacția cu amoniac rezultă *cinamamidă*, p.t. 147°C, greu solubilă în apă fierbinte, solubilă în alcool etilic, eter etilic, sulfură de carbon, soluție apoasă de acid clorhidric. Prin degradare Hofmann rezultă fenilacetaldehidă.
Anhidridă cinamică, ace cu p.t. 136°C, solubilă în benzen, parțial solubilă în alcool etilic fierbinte.
Cinamonitril, p.t. 20—21°C, p.f. 255°C, 159°C/280 mm Hg, 134°C/12 mm Hg, d_4^{20} 1, 037, solubil în alcool etilic.
Cinamohidrazidă, ace cu p.t. 101°C, solubilă în apă fierbinte.
Acidul cinamic se decarboxilează ușor la stiren, chiar prin simplă încălzire. Hidrogenarea în condiții blînde a acidului cinamic (cu amalgam de sodiu și apă sau electrolitic) conduce la acid hidrocinamic (acid β-fenilpropionic), p.t. 49°C. În prezență de oxid de nichel, la 300°C și 100 at, rezultă acid ciclohexilpropionic, iar cu hidrură de litiu și aluminiu se obține alcool dihidrocinamic. Adiționează ușor brom la dubla legătură, formînd acid dibromohidrocinamic, care prin încălzire cu soluție de carbonat sau acetat de sodiu trece în ω-bromostiren, un ulei galben deschis, cu miros marcat de zambile. Adiția de acid bromhidric conduce la acid β-bromodihidrocinamic, iar cu acid hipocloros rezultă acid α-cloro-β-hidroxi-β-fenilpropionic, care în mediu bazic trece în acid fenilglicidic. Acizii *cis*- sau *trans*-cinamici, în stare solidă sau în soluție apoasă, se ciclodimerizează ușor sub acțiunea luminii, cu formare de acizi truxilici și truxinici. Ambii acizi pot exista sub forma mai multor izomeri geometrici:



Acizii α-truxilic și β-truxilic au fost izolați ca esteri cu alcaloizi de tipul cocainei din frunzele de coca. Sub acțiunea agenților oxidanți puternici, acidul cinamic se oxidează cu ruperea dublei legături, trecînd în benzaldehidă, care se poate transforma în continuare în acid benzoic. Cu permanganat de potasiu în mediu bazic sau cu peroxizi rezultă acid 2,3-dihidroxi-3-fenilpropionic. Oxidarea în fază de vapori cu aer și catalizator vanadat duce la anhidridă ftalică. Oxidarea cu sulfat feric și clorură de paladiu conduce la acetofenonă, iar în prezență de acid bromhidric gazos se formează ω-bromoacetofenonă. Prin topire alcalină cu hidroxid de potasiu se scindează la un amestec de acizi benzoic și acetic. Acidul cinamic participă în reacții de condensare cu uree și formează 4-fenildihidrouracil; cu fenolul în prezență de acid fluorhidric rezultă 2-fenil-2,3-dihidrocromonă, iar în prezență de acid clorhidric se formează 4-fenil-3,4-dihidrocumarină:



În reacția Diels-Alder cu izoprenul se obține acid 2-fenil-4-metil-1,2,3,6-tetrahidrobenzoic. Prin nitrare formează un amestec de acizi *o*- și *p*-nitrocinamici, iar prin sulfonare cu oleum de 20% la temperatură normală rezultă acid *p*-cinamil sulfonic.
Esterii cinamici sînt importanți datorită proprietăților lor odorante. Ei se prepară în general prin metodele generale de esterificare. Un procedeu specific de obținere a esterilor cinamici este condensarea Claisen a benzaldehidei cu esteri acetici în prezență de alcoxizi alcalini în xilen.

Tabelul 2

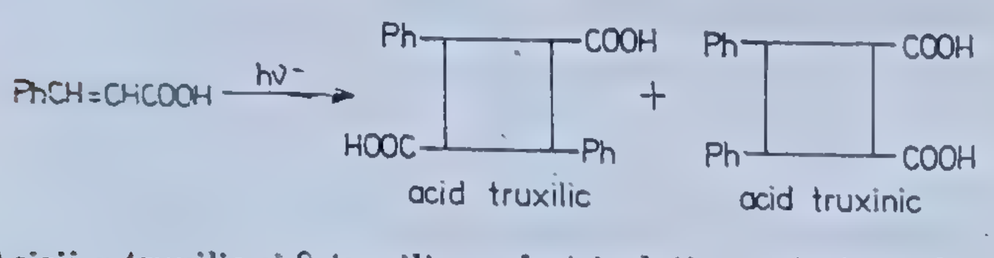
Esteri cinamici

Ester	p.t. °C	p.f. °C/mm Hg	d_4^{20}	n_D^{20}
metilic	33,4	263	1,07(35°C)	1,57661
etilic	12	271	1,049	1,55982
n-propilic		283	1,0435	
i-butilic		164/16		
(+)-amilic		192/29	0,9992	
mentilic		230/27	1,0066	1,5433
izoamilic		164	0,995	1,5345
(+)-bornilic		227/17	1,0571(17°C)	
(—)-bornilic	33			
fenilic	72,5	205/15		
o-tolilic	85			
m-tolilic	65			
p-tolilic	100—101	230/15		
benzilic (cinameină)	39	244/25		
alilic		150/15	1,048(23°C)	1,5300
cinamilic (styracină)	44		1,1565	

Acidul cinamic și derivații săi sînt foarte mult utilizați în industria parfumurilor. În acest scop s-au preparat mai multe mii de derivați. Pe lîngă proprietățile sale de substanță odorantă, acidul cinamic se utilizează ca bactericid și conservant pentru piele, fructe, legume. Se mai utilizează ca agent antimicotic, iar în diverse preparate farmaceutice drept componentă acidă, bine suportată de organism. Cinamatul de benzil se folosește în tratamentul anumitor forme de surditate. Cinamatul de chaulmoogril s-a utilizat în terapia leprei și a tuberculozei.

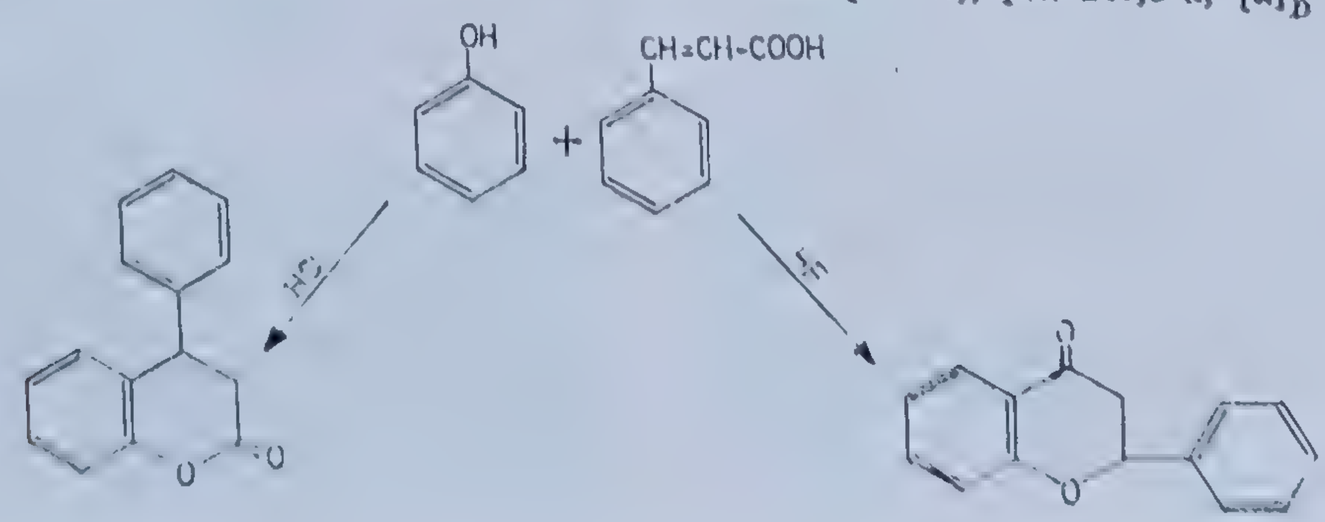
CINCONIDINĂ, (1), $C_{19}H_{22}N_2O$, alcaloid cu masa mol. 294,40, găsindu-se în numeroase specii de *Cinchonă* (arbore de chinină). C. este un diastereoizomer al cinconinei. Se prepară prin extracție din scoarța arborelui *Cinchona succirubra* sau din apele de la cristalizarea sulfatului de chinină. Se prezintă ca o pulbere albă, cristalină (sistemul de cristalizare în prisme), p.t. 210,5°C, $[\alpha]_D^{15}$ —107,48° (EtOH) sau

Reacții
Acidul cinamic prezintă proprietățile chimice caracteristice grupei carboxil, dublei legături etilenice și ale nucleului benzenic. Sărurile de amoniu și de metale alcaline sînt solubile în apă, pe cînd sărurile de metale alcalino-pămîntoase sînt doar parțial solubile în apă. Reacționează cu clorurile de fosfor sau cu clorura de tionil formînd *clorura de cinamoil*, cu p.t. 35...36°C, p.f. 170°C/58 mm Hg, 131°C/11 mm Hg, solubilă în tetraclorură de carbon și eter de petrol. Prin reacția cu amoniac rezultă *cinamamidă*, p.t. 147°C, greu solubilă în apă fierbinte, solubilă în alcool etilic, eter etilic, sulfură de carbon, soluție apoasă de acid clorhidric. Prin degradare Hofmann rezultă fenilacetaldehidă.
Anhidridă cinamică, ace cu p.t. 136°C, solubilă în benzen, parțial solubilă în alcool etilic fierbinte.
Cinamonitril, p.t. 20—21°C, p.f. 255°C, 159°C/280 mm Hg, 134°C/12 mm Hg, d_4^{20} 1, 037, solubil în alcool etilic.
Cinamohidrazidă, ace cu p.t. 101°C, solubilă în apă fierbinte. Acidul cinamic se decarboxilează ușor la stiren, chiar prin simplă încălzire. Hidrogenarea în condiții blînde a acidului cinamic (cu amalgam de sodiu și apă sau electrolitic) conduce la acid hidrocinamic (acid β-fenilpropionic), p.t. 49°C. În prezență de oxid de nichel, la 300°C și 100 at, rezultă acid ciclohexilpropionic, iar cu hidrură de litiu și aluminiu se obține alcool dihidrocinamic. Adiționează ușor brom la dubla legătură, formînd acid dibromohidrocinamic, care prin încălzire cu soluție de carbonat sau acetat de sodiu trece în ω-bromostiren, un ulei galben deschis, cu miros marcat de zambile. Adiția de acid bromhidric conduce la acid β-bromodihidrocinamic, iar cu acid hipocloros rezultă acid α-cloro-β-hidroxi-β-fenilpropionic, care în mediu bazic trece în acid fenilglicidic. Acizii *cis*- sau *trans*-cinamici, în stare solidă sau în soluție apoasă, se ciclodimerizează ușor sub acțiunea luminii, cu formare de acizi truxilici și truxinici. Ambii acizi pot exista sub forma mai multor izomeri geometrici:



acid truxilic — acid truxinic

Acizii α-truxilic și β-truxilic au fost izolați ca esteri cu alcaloizi de tipul cocainei din frunzele de coca. Sub acțiunea agenților oxidanți puternici, acidul cinamic se oxidează cu ruperea dublei legături, trecînd în benzaldehidă, care se poate transforma în continuare în acid benzoic. Cu p[illegible]ganat de potasiu în mediu bazic sau cu peroxizi rezultă acid 2,3-dihidroxi-3-fenilpropionic. Oxidarea în fază de vapori cu aer și catalizator vanadat duce la anhidridă ftalică. Oxidarea cu sulfat feric și clorură de paladiu conduce la acetofenonă, iar în prezență de acid bromhidric gazos se formează ω-bromoacetofenonă. Prin topire alcalină cu hidroxid de potasiu se scindează la un amestec de acizi benzoic și acetic. Acidul cinamic participă în reacții de condensare cu uree și formează 4-fenildihidrouracil; cu fenolul în prezență de acid fluorhidric rezultă 2-fenil-2,3-dihidrocromonă, iar în prezență de acid clorhidric se formează 4-fenil-3,4-dihidrocumarină:



În reacția Diels-Alder cu izoprenul se obține acid 2-fenil-4-metil-1,2,3,6-tetrahidrobenzoic. Prin nitrare formează un amestec de acizi *o*- și *p*-nitrocinamici, iar prin sulfonare cu oleum de 20% la temperatură normală rezultă acid *p*-cinamil sulfonic.
Esterii cinamici sînt importanți datorită proprietăților lor odorante. Ei se prepară în general prin metodele generale de esterificare. Un procedeu specific de obținere a esterilor cinamici este condensarea Claisen a benzaldehidei cu esteri acetici în prezență de alcoxizi alcalini în xilen.

Tabelul 2

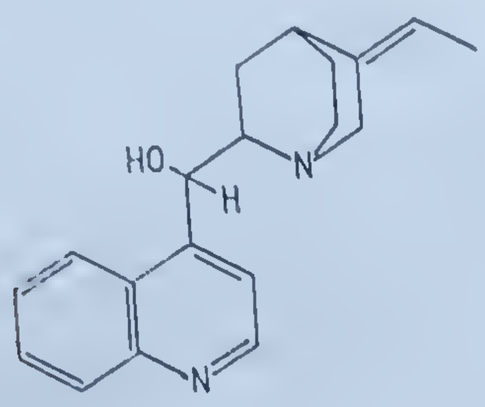
Esteri cinamici

Ester	p.t. °C	p.f. °C/mm Hg	d_4^{20}	n_D^{20}
metilic	33,4	263	1,07(35°C)	1,57661
etilic	12	271	1,049	1,55982
n-propilic		283	1,0435	
i-butilic		164/16		
(+)-amilic		192/29	0,9992	
mentilic		230/27	1,0066	1,5433
izoamilic		164	0,995	1,5345
(+)-bornilic		227/17	1,0571(17°C)	
(−)-bornilic	33			
fenilic	72,5	205/15		
o-tolilic	85			
m-tolilic	65			
p-tolilic	100—101	230/15		
benzilic (cinameină)	39	244/25		
alilic		150/15	1,048(23°C)	1,5300
cinamilic (styracină)	44		1,1565	

Acidul cinamic și derivații săi sînt foarte mult utilizați în industria parfumurilor. În acest scop s-au preparat mai multe mii de derivați. Pe lîngă proprietățile sale de substanță odorantă, acidul cinamic se utilizează ca bactericid și conservant pentru piele, fructe, legume. Se mai utilizează ca agent antimicotic, iar în diverse preparate farmaceutice drept componentă acidă, bine suportată de organism. Cinamatul de benzil se folosește în tratamentul anumitor forme de surditate. Cinamatul de chaulmoogril s-a utilizat în terapia leprei și a tuberculozei.

CINCONIDINĂ, (1), $C_{19}H_{22}N_2O$, alcaloid cu masa mol. 294,40, găsindu-se în numeroase specii de *Cinchonă* (arbore de chinină). **C.** este un diastereoizomer al cinconinei. Se prepară prin extracție din scoarța arborelui *Cinchona succirubra* sau din apele de la cristalizarea sulfatului de chinină. Se prezintă ca o pulbere albă, cristalină (sistemul de cristalizare în prisme), p.t. 210,5°C, $[\alpha]_D^{15}$ −107,48° (EtOH) sau

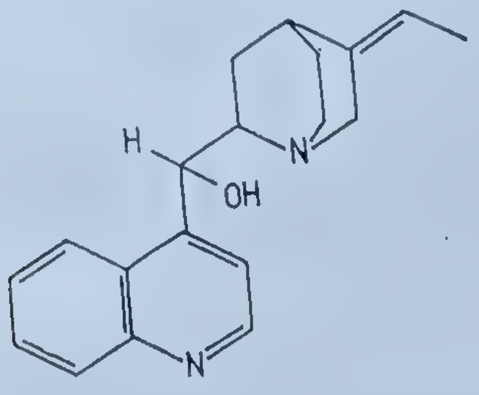
— 178° (H_2SO_4 0,1 N); este greu solubilă în apă, mai solubilă în alcool etilic și eter etilic. C. formează săruri cristalizate ca: sulfat de c., p.t. 205°C, clorhidrat de c., p.t. 242°C (desc);



1

$[\alpha]_D^{20}$ 117,6°C (H_2O); bromhidrat de c., $[\alpha]_D^{15}$ = 114,3° (H_2O) și derivați ca: acetil c., p.t. 47—9°C, benzoil c., p.t. 183°C, benzensulfonil c., p.t. 166°C, și picrat de c., p.t. 208—9°C.

CINCONINĂ, (1), $C_{19}H_{22}N_2O$, alcaloid cu masa mol. 294,40, pulbere cristalizată, în prisme rombice, cu gust amar; p.t. 255°C (264°C); $[\alpha]_D$ = +229° (EtOH) sau + 234,5° (EtOH—



1

—$CHCl_3$); este greu solubilă în apă, mai solubilă în alcool etilic, alcool amilic și eter. Formează cu acizii săruri cristalizate: sulfat de c., p.t. 200°C, clorhidrat de c., p.t. 166°C, $[\alpha]_D^{20}$ + 45,5° ($CHCl_3$), bromhidrat de c., $[\alpha]_D^{15}$ + 143,6° (H_2O), picrat de c., p.t. 193—194°C sau derivați ca: *O-benzoil* c., p.t. 105—106°C; $[\alpha]_D^{15}$ 114 °(EtOH); *O*-benzilsulfonil c., p.t. 89—93°C; $[\alpha]_D^{20}$ + 62° ($CHCl_3$) și *O*-toluensulfonil c., p.t. 173°C; $[\alpha]_D^{20}$ 51° ($CHCl_3$). Se obține prin extracție din scoarța unor arbori de chinină, în special *Cinchona micrantha* sau din apele mume de la prepararea sulfatului de chinină. C. are acțiune schizontocidă asemănătoare cu chinina (cu care este izomeră de poziție) în special asupra lui *Plasmodium lophurae* și *P. gallinaceum*.

CINETICĂ CHIMICĂ, capitol din chimia fizică având drept obiect studiul vitezei reacțiilor chimice corelată cu factorii de care aceasta depinde (concentrație, presiune, temperatură, prezența catalizatorilor, solvent, intensitatea iradierii etc.). Analiza cinetică a unei reacții chimice are drept scop identificarea reacțiilor simple ce au loc într-un sistem complex de reacții, denumit rețea de reacții, a secvențelor de etape elementare ce stau la baza reacțiilor simple, precum și cunoașterea vitezei cu care acestea se desfășoară. Toate aceste elemente constituie mecanismul de reacție sau modelul cinetic al reacției. Astfel, oxidarea metanului (t 700°C, p 1 at) are loc prin intermediul următoarei rețele de reacții simple:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$$

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO + H_2O_2$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (1)$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$$

$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Intermediarii reacțiilor simple: formaldehida, monoxidul de carbon și apa oxigenată sînt stabili și pot fi izolați ca atare. Analiza cinetică a numeroase reacții simple a arătat că acestea se realizează prin secvențe (succesiuni) de reacții ireductibile la altele mai simple, denumite reacții, etape sau acte elementare. Astfel, a doua reacție simplă din rețeaua (1), oxidarea formaldehidei, s-a dovedit că are loc prin intermediul secvenței:

$$CHO^{\cdot} + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\cdot}$$

$$HO_2^{\cdot} + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + CHO \qquad (2)$$

Intermediarii de viață scurtă ce apar în secvențele de etape elementare denumiți centri activi (în cazul considerat CHO și H_2O) au caracter de radicali, fiind foarte reactivi și ca atare greu izolabili prin metodele curente. Transformarea reactanților unei etape elementare în produși de reacție se face prin intermediul stării de tranziție sau al complexului activat, care nu poate fi izolat ca atare, dat fiind timpul său mic de viață ($\sim 10^{-13}$ s), dar ale cărui proprietăți au putut fi stabilite prin calcul. Cercetarea unui proces chimic din punct de vedere cinetic oferă elementele necesare înțelegerii reactivității chimice precum și datele necesare proiectării reactoarelor chimice.

C.c. *omogenă* are drept obiect reacțiile ce se petrec într-o singură fază, iar c.c. *heterogenă* cuprinde reacțiile ce au loc la suprafața de separare dintre faze (interfață). Pentru o reacție chimică având forma generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \rightarrow$$

$$\nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_i' A_i' + \ldots \qquad (3)$$

dacă n_i este numărul de moli din reactantul A_i la momentul t iar n_i^0 numărul inițial de moli din același reactant, avansarea reacției X se definește prin relația:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i X \qquad (4)$$

Prin convenție, coeficientul stoechiometric ν_i se consideră negativ pentru reactanți și pozitiv pentru produșii de reacție. Relația de definiție a vitezei de reacție v_r este:

$$v_r = \frac{1}{\Omega} \frac{dX}{dt} \qquad (5)$$

unde, pentru reacțiile omogene, $\Omega = V$, V fiind volumul sistemului, iar pentru reacțiile heterogene, inclusiv reacțiile catalitice heterogene, $\Omega = A$, A fiind aria interfeței de reacție, sau a suprafeței catalizatorului. Pentru reacțiile omogene ce decurg la volum constant, din (4) și (5) se obține:

$$v_r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \qquad (6)$$

Pentru reacțiile localizate la interfața lichid—solid dacă nu se cunoaște aria interfeței, în locul acesteia se poate utiliza în (5) masa sau volumul particulelor solide dispersate în faza fluidă. Oricare ar fi definiția vitezei de reacție, esențial este că aceasta trebuie să fie proporțională cu derivata avansării reacției în raport cu timpul. Pentru o clasă de reacții heterogene ce se desfășoară la interfața ce separă un conductor electronic (metal sau semiconductor) și un conductor ionic, denumite reacții de electrod, viteza de reacție se măsoară prin densitatea de curent. Cinetica reacțiilor catalitice este o ramură a c.c., ce are drept obiect viteza reacțiilor accelerate de prezența unor substanțe denumite

catalizatori, care interacționează cu reactanții în unele etape intermediare și se eliberează din altele, astfel încît, la terminarea reacției, aceștia apar ca nemodificați din punct de vedere chimic. Se disting reacții catalitice omogene, ce au loc într-o fază unică, și reacții catalitice heterogene, ce au loc pe suprafața catalizatorului solid. Un interes deosebit prezintă cinetica reacțiilor enzimatice mijlocite de catalizatori biologici ce poartă numele de enzime. Pentru identificarea și eventuala măsurare a concentrației intermediarilor de reacție se aplică diverse procedee fizico-chimice, ca metoda atomilor marcați sau diferite metode optice, electrice și magnetice. În particular, pentru reacțiile catalitice heterogene cercetarea însușirilor adsorbtive, precum și a altor proprietăți ale suprafeței catalizatorului contribuie în mod esențial la stabilirea mecanismului de reacție.

Influența concentrației asupra vitezei de reacție. Partea din c.c. care se ocupă cu studiul influenței concentrației asupra vitezei de reacție poartă numele de *cinetică formală*. Experiența a arătat că viteza v a reacțiilor simple (a căror evoluție poate fi descrisă cu ajutorul unui singur parametru — avansarea reacției), avînd forma generală (3), este dată de relația :

$$v_r = k_n C_{A_1}^{\alpha_1} C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{A_i}^{\alpha_i} \tag{7}$$

unde C_A reprezintă concentrația reactantului A_i, α_i — ordinul parțial de reacție în raport cu același reactant, k_n — o constantă ce poartă numele de constantă cinetică, constantă de viteză sau viteză specifică ($v = k_n$ pentru $C_{A_1} = C_{A_2} = \dots = C_{A_i} = \dots = 1$). Ecuația (7), denumită ecuația de viteză, își păstrează formal valabilitatea dacă în locul concentrațiilor C_{A_i} pentru reacțiile în gaze se introduc presiunile parțiale p_{A_i}. Suma ordinelor parțiale de reacție :

$$n = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_i + \dots \tag{8}$$

poartă numele de ordin total de reacție. Ordinul total de reacție nu este neapărat egal cu molecularitatea ν ce se definește prin relația :

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i + \dots \tag{9}$$

Dacă valorile concentrațiilor reactanților se aleg astfel încît :

$$C_{A_1}, C_{A_2}, \dots C_{A_{i-1}}, C_{A_{i+1}}, \dots > C_{A_i} \tag{10}$$

în decursul reacției variază practic C_{A_i}, concentrațiile corpurilor în exces menținîndu-se cvasiconstante. În asemenea condiții :

$$v_r = k^* C_{A_i}^{\alpha_i} \tag{11}$$

unde constanta cinetică aparentă k^* este dată de relația evidentă :

$$k^* = k_n C_{A_1} C_{A_2} \dots C_{A_{i-1}} C_{A_{i+1}} \dots \tag{12}$$

Reacția (3) a rămas ν-moleculară, dar ordinul de reacție potrivit relației (11) a devenit egal cu α_i. Condiția (10) a determinat deci reducerea ordinului total de reacție cu $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_{i-1} + \alpha_{i+1} + \dots$ Această reducere a ordinului total de reacție determinată de prezența unor reactanți în exces poartă numele de degenerare de ordin. Datele experimentale necesare determinării vitezelor de reacție, a constantelor cinetice și a ordinelor de reacție pot fi obținute în condiții statice (reactoare statice) sau în condiții dinamice (reactoare dinamice). Un reactor static este un vas menținut la temperatură constantă, în care compoziția sistemului se modifică în timp. În cursul desfășurării reacției sistemul nu schimbă masă cu exteriorul, ci doar energie, care, în cazul reacțiilor termice, se reduce la căldură. Pentru reacțiile ν-moleculare și de ordinul n, avînd forma :

$$\nu A \rightarrow \text{Produși} \tag{13}$$

notînd cu a concentrația inițială a reactantului A și cu x — scăderea acesteia la momentul t, ecuația de viteză ia forma :

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n \tag{14}$$

care prin integrare devine :
— pentru $n = 1$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \tag{15}$$

și, corespunzător, pentru $n \neq 1$:

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \tag{16}$$

Ecuațiile (15) și (16) sînt ecuații cinetice integrale.
Se observă că, din punct de vedere dimensional, constanta cinetică reprezintă un produs dintre valoarea reciprocă a concentrației ridicată la puterea $n - 1$ și valoarea reciprocă a timpului :

$$k_n = (\text{concentrație})^{-(n-1)} t^{-1} \tag{17}$$

O mărime utilă pentru evaluarea ordinului de reacție este timpul de fracționare, care reprezintă timpul necesar reducerii concentrației unui reactant la o fracțiune f din valoarea inițială.
În cazul reacției (13), timpul de fracționare τ_f este timpul necesar ca valoarea curentă a concentrației $a - x$ să fie egală cu fa. În asemenea condiții, pentru $n = 1$, din (15) se obține :

$$\tau_f = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{f} \tag{18}$$

ar pentru $n \neq 1$ ecuația cinetică integrală (16) conduce la :

$$\tau_f = \frac{1}{(n-1)\, k_n} [f^{-(n-1)} - 1] a^{-(n-1)} \tag{19}$$

Metoda pentru determinarea ordinului de reacție ce se bazează pe ecuația (14) este cunoscută ca metoda diferențială, iar metoda ce utilizează ecuația (16) este cunoscută ca metoda integrală. Ordinul de reacție mai poate fi determinat și cu ajutorul metodei timpului de fracționare, bazată pe ecuația (19). Studiile cinetice experimentale ale desfășurării reacțiilor chimice în condiții izoterme pot fi efectuate și în reactoare în care reactanții se introduc sub formă de curent (reactoare dinamice). Evident, într-un asemenea reactor, sistemul supus cercetării schimbă masă cu exteriorul. Reactoarele dinamice permit măsurători cinetice ale reacțiilor ce se desfășoară cu viteze relativ mari pentru a putea fi urmărite în reactoare statice. Două dintre reactoarele dinamice reprezentative sînt reactorul continuu tubular și reactorul continuu cu amestecare perfectă. Reactorul continuu tubular constă dintr-un tub cilindric cu secțiune dată și cu lungimea egală cu lungimea zonei de reacție. Amestecul de reactanți se introduce în reactor sub formă de curent. Gradul de transformare se apreciază prin determinarea compoziției amestecului la ieșirea din reactor. Reacția are loc în condiții de staționaritate, compoziția amestecului de reacție în fiecare punct fiind constantă. Pentru valorificarea datelor experimentale, ecuațiile cinetice trebuie să fie integrate pe tot volumul reactorului. În acest scop se presupune că în reactor se realizează regimul de deplasare ideală, adică viteza curentului este aceeași în toate punctele unei secțiuni date și că nu are loc amestecarea longitudinală. Dacă reacția are loc fără modificare de volum (din cauza modificării numărului total de moli) sau dacă modificarea de volum poate fi neglijată, integrarea ecuațiilor cinetice se operează la fel ca în cazul reactorului static, numai că, în locul timpului de reacție

catalizatori, care interacționează cu reactanții în unele etape intermediare și se eliberează din altele, astfel încît, la terminarea reacției, aceștia apar ca nemodificați din punct de vedere chimic. Se disting reacții catalitice omogene, ce au loc într-o fază unică, și reacții catalitice heterogene, ce au loc pe suprafața catalizatorului solid. Un interes deosebit prezintă cinetica reacțiilor enzimatice mijlocite de catalizatori biologici ce poartă numele de enzime. Pentru identificarea și eventuala măsurare a concentrației intermediarilor de reacție se aplică diverse procedee fizico-chimice, ca metoda atomilor marcați sau diferite metode optice, electrice și magnetice. În particular, pentru reacțiile catalitice heterogene cercetarea însușirilor adsorbtive, precum și a altor proprietăți ale suprafeței catalizatorului contribuie în mod esențial la stabilirea mecanismului de reacție.

Influența concentrației asupra vitezei de reacție. Partea din c.c. care se ocupă cu studiul influenței concentrației asupra vitezei de reacție poartă numele de *cinetică formală*. Experiența a arătat că viteza v a reacțiilor simple (a căror evoluție poate fi descrisă cu ajutorul unui singur parametru — avansarea reacției), avînd forma generală (3), este dată de relația :

$$v_r = k_n C_{A_1}^{\alpha_1} C_{A_2}^{\alpha_2} \dots C_{A_i}^{\alpha_i} \tag{7}$$

unde C_A reprezintă concentrația reactantului A_i, α_i — ordinul parțial de reacție în raport cu același reactant, k_n — o constantă ce poartă numele de constantă cinetică, constantă de viteză sau viteză specifică ($v = k_n$ pentru $C_{A_1} = C_{A_2} = \dots = C_{A_i} = \dots = 1$). Ecuația (7), denumită ecuația de viteză, își păstrează formal valabilitatea dacă în locul concentrațiilor C_{A_i} pentru reacțiile în gaze se introduc presiunile parțiale p_{A_i}. Suma ordinelor parțiale de reacție :

$$n = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_i + \dots \tag{8}$$

poartă numele de ordin total de reacție. Ordinul total de reacție nu este neapărat egal cu molecularitatea ν ce se definește prin relația :

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i + \dots \tag{9}$$

Dacă valorile concentrațiilor reactanților se aleg astfel încît :

$$C_{A_1}, C_{A_2}, \dots C_{A_{i-1}}, C_{A_{i+1}}, \dots > C_{A_i} \tag{10}$$

în decursul reacției variază practic C_{A_i}, concentrațiile corpurilor în exces menținîndu-se cvasiconstante. În asemenea condiții :

$$v_r = k^* C_{A_i}^{\alpha_i} \tag{11}$$

unde constanta cinetică aparentă k^* este dată de relația evidentă :

$$k^* = k_n C_{A_1} C_{A_2} \dots C_{A_{i-1}} C_{A_{i+1}} \dots \tag{12}$$

Reacția (3) a rămas ν-moleculară, dar ordinul de reacție potrivit relației (11) a devenit egal cu α_i. Condiția (10) a determinat deci reducerea ordinului total de reacție cu $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_{i-1} + \alpha_{i+1} + \dots$ Această reducere a ordinului total de reacție determinată de prezența unor reactanți în exces poartă numele de degenerare de ordin. Datele experimentale necesare determinării vitezelor de reacție, a constantelor cinetice și a ordinelor de reacție pot fi obținute în condiții statice (reactoare statice) sau în condiții dinamice (reactoare dinamice). Un reactor static este un vas menținut la temperatură constantă, în care compoziția sistemului se modifică în timp. În cursul desfășurării reacției sistemul nu schimbă masă cu exteriorul, ci doar energie, care, în cazul reacțiilor termice, se reduce la căldură. Pentru reacțiile ν-moleculare și de ordinul n, avînd forma :

$$\nu A \rightarrow \text{Produși} \tag{13}$$

notînd cu a concentrația inițială a reactantului A și cu x — scăderea acesteia la momentul t, ecuația de viteză ia forma :

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n \tag{14}$$

care prin integrare devine :
— pentru $n = 1$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \tag{15}$$

și, corespunzător, pentru $n \neq 1$:

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \tag{16}$$

Ecuațiile (15) și (16) sînt ecuații cinetice integrale.
Se observă că, din punct de vedere dimensional, constanta cinetică reprezintă un produs dintre valoarea reciprocă a concentrației ridicată la puterea $n - 1$ și valoarea reciprocă a timpului :

$$k_n = (\text{concentrație})^{-(n-1)} t^{-1} \tag{17}$$

O mărime utilă pentru evaluarea ordinului de reacție este timpul de fracționare, care reprezintă timpul necesar reducerii concentrației unui reactant la o fracțiune f din valoarea inițială.
În cazul reacției (13), timpul de fracționare τ_f este timpul necesar ca valoarea curentă a concentrației $a - x$ să fie egală cu fa. În asemenea condiții, pentru $n = 1$, din (15) se obține :

$$\tau_f = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{f} \tag{18}$$

ar pentru $n \neq 1$ ecuația cinetică integrală (16) conduce la :

$$\tau_f = \frac{1}{(n-1)\, k_n} [f^{-(n-1)} - 1] a^{-(n-1)} \tag{19}$$

Metoda pentru determinarea ordinului de reacție ce se bazează pe ecuația (14) este cunoscută ca metoda diferențială, iar metoda ce utilizează ecuația (16) este cunoscută ca metoda integrală. Ordinul de reacție mai poate fi determinat și cu ajutorul metodei timpului de fracționare, bazată pe ecuația (19). Studiile cinetice experimentale ale desfășurării reacțiilor chimice în condiții izoterme pot fi efectuate și în reactoare în care reactanții se introduc sub formă de curent (reactoare dinamice). Evident, într-un asemenea reactor, sistemul supus cercetării schimbă masă cu exteriorul. Reactoarele dinamice permit măsurători cinetice ale reacțiilor ce se desfășoară cu viteze relativ mari pentru a putea fi urmărite în reactoare statice. Două dintre reactoarele dinamice reprezentative sînt reactorul continuu tubular și reactorul continuu cu amestecare perfectă. Reactorul continuu tubular constă dintr-un tub cilindric cu secțiune dată și cu lungimea egală cu lungimea zonei de reacție. Amestecul de reactanți se introduce în reactor sub formă de curent. Gradul de transformare se apreciază prin determinarea compoziției amestecului la ieșirea din reactor. Reacția are loc în condiții de staționaritate, compoziția amestecului de reacție în fiecare punct fiind constantă. Pentru valorificarea datelor experimentale, ecuațiile cinetice trebuie să fie integrate pe tot volumul reactorului. În acest scop se presupune că în reactor se realizează regimul de deplasare ideală, adică viteza curentului este aceeași în toate punctele unei secțiuni date și că nu are loc amestecarea longitudinală. Dacă reacția are loc fără modificare de volum (din cauza modificării numărului total de moli) sau dacă modificarea de volum poate fi neglijată, integrarea ecuațiilor cinetice se operează la fel ca în cazul reactorului static, numai că, în locul timpului de reacție

figurează timpul de contact τ. Acesta se definește cu ajutorul relației:

$$\tau = \frac{V_r}{U} \tag{20}$$

unde V_r este volumul reactorului, iar U — volumul amestecului de reacție care trece prin reactor în unitatea de timp. Necesitatea integrării ecuațiilor cinetice se elimină prin utilizarea reactorului continuu cu amestecare perfectă. Acesta constă dintr-un vas de volum V_r menținut la temperatură constantă, prevăzut cu un dispozitiv de agitare puternică a amestecului de reacție. Datorită amestecării, în reactor se realizează o compoziție constantă și o temperatură uniformă. Reactorul continuu cu amestecare perfectă este deci un reactor lipsit de gradienți. Dacă reactantul în cantitatea molară cea mai mică din amestecul de reacție, denumit reactant limitativ, intră în reactor cu $\overline{n_i^\circ}$ moli în unitatea de timp și iese cu $\bar{n}_i$ moli în unitatea de timp, $\overline{n_i^\circ}$ și $\bar{n}_i$ fiind constante, atunci viteza de reacție este dată de relația:

$$v_r = \frac{1}{-\nu_i}\frac{\overline{n_i^\circ}}{V_r}\alpha \tag{21}$$

unde α este gradul de conversie $\left(\alpha = \frac{\overline{n_i^\circ} - \bar{n}_i}{\overline{n_i^\circ}}\right)$, iar ν_i este coeficientul stoechiometric al reactantului limitativ care, potrivit convenției adoptate, este negativ. Pentru orice produs de reacție P ce nu există în curentul de alimentare dar apare la ieșirea din reactor este valabilă relația evidentă:

$$\frac{\overline{n_i^\circ}}{-\nu_i}\alpha = \frac{\bar{n}_P}{\nu_P} \tag{22}$$

astfel încît viteza de reacție poate fi pusă și sub forma:

$$v_r = \frac{1}{\nu_p}\frac{\bar{n}_p}{v_r} \tag{23}$$

sau, întrucît $\bar{n}_p = c_p U$, c_p fiind concentrația produsului de reacție din (23), se obține:

$$v_r = \frac{c_p}{\nu_p}\frac{U}{V_r} \tag{24}$$

Reactorul continuu cu amestecare perfectă permite deci ca pe baza măsurării conversiei sau a concentrației unui produs de reacție în curentul de ieșire să se determine direct viteza de reacție.

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Experiența a arătat că dependența constantei cinetice a reacțiilor chimice de temperatură este redată de cunoscuta ecuație a lui Arrhenius:

$$k_n = Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{25}$$

unde k_n reprezintă constanta cinetică, A — un factor preexponențial, E — energia de activare, R — constanta gazelor și T — temperatura absolută. Dintre teoriile ce au drept obiectiv interpretarea moleculară a ecuației (25), menționăm teoria activării prin ciocnire a lui Trautz (1916), McLewis (1918) și teoria stării de tranziție, teoria complexului activat sau teoria vitezelor absolute de reacție (Eyring și Polanyi, 1935). Potrivit teoriei activării prin ciocnire, viteza unei reacții bimoleculare și de ordinul doi dintr-un amestec binar de gaze cu n_1 și n_2 numere de molecule pe unitatea de volum se identifică cu numărul ciocnirilor în unitatea de timp pe unitatea de volum între moleculele active ale celor două gaze. În asemenea condiții, presupunînd că energia se repartizează pe două grade de libertate, se obține pentru constanta cinetică k_2 din ecuația de viteză:

$$v = k_2 n_1 n_2$$

următoarea expresie:

$$k_2 = \sigma_{12}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{26}$$

unde σ_{12} reprezintă diametrul de ciocnire egal cu semisuma diametrelor moleculare ale partenerilor de reacție $\left(\sigma_{12} = \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)$, iar M_1 și M_2 masele moleculare ale reactanților. Energia E este dată de suma $E = E_1 + E_2$.

Comparînd ecuația (26) cu ecuația lui Arrhenius (25) se obține următoarea formulă pentru calculul factorului preexponențial A din date moleculare:

$$A = \sigma_{12}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \tag{27}$$

Confruntarea valorilor experimentale ale factorului preexponențial cu cele calculate pe baza formulei (27) a arătat că în cazul reacțiilor de ordinul doi dintre molecule simple cu un număr mic de grade de libertate asimilabile la limită cu sfere rigide (ca de exemplu $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$) se obține o concordanță bună. Pentru reacții între molecule mai voluminoase, avînd o structură complexă, și la care energia se repartizează pe mai multe grade de libertate, valorile factorului preexponențial calculate sînt mai mici cu cîteva ordine de mărime decît valorile experimentale. Pentru a realiza concordanța cu experiența, în expresia factorului preexponențial se introduce un factor subunitar P, denumit factor de probabilitate, sau factor steric:

$$A = P\sigma_{12}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \tag{28}$$

justificat prin faptul că ciocnirea activă necesită nu numai ca valoarea energiei E să fie superioară unui prag egal cu energia de activare, dar și o dispunere geometrică favorabilă a grupărilor reactante din moleculele ce se ciocnesc. Evident, factorul steric P are valori subunitare. Astfel, în cazul dimerizării ciclopentadienei, $P \simeq 10^{-5}$. Teoria activării prin ciocnire a putut fi extinsă și la reacțiile de ordinul trei în gaze. Cît privește cazul reacțiilor monomoleculare și de ordinul unu, deși la o primă examinare desfășurarea lor nu pare condiționată de ciocnire, teoria activării prin ciocniri a fost extinsă și în acest caz de către Lindemann (1922) și perfecționată de către Hinshelwood (1927), Rice și Ramsperger (1927, 1928), Kassel (1928), Slater (1955, 1962) și Marcus (1955, 1962). Dacă teoria activării prin ciocnire permite numai calculul factorului preexponențial A din date moleculare, valoarea energiei de activare rămînînd un factor de ajustare, teoria complexului activat sau a stării de tranziție permite în principiu atît calculul factorului preexponențial cît și al energiei de activare. Teoria stării de tranziție a fost dezvoltată pe baza următoarelor premise:

1. Dintre numeroasele stări pe care un sistem reactant le realizează în trecerea către produșii de reacție este strict necesară realizarea uneia denumită stare de tranziție sau complex activat. Complexul activat ce apare în cursul reacțiilor elementare este o formație cvasimoleculară, avînd configurația celor n atomi componenți ce corespunde valorii maxime a energiei potențiale a sistemului reactant $U(q_1, q_2, \ldots q_{3n-6})$, unde coordonata q_i caracterizează dispoziția mutuală a nucleelor. Complexul activat este situat deci în vîrful

barierei de potențial pe care trebuie să-l escaladeze sistemul reactant pentru a ajunge la produșii de reacție. Dacă vîrful barierei de potențial are o structură plană, gradul de libertate vibrațional ce corespunde descompunerii complexului activat poate fi considerat ca o deplasare unidimensională de translație.
2. Viteza de reacție este egală cu viteza de trecere a complexului activat peste bariera de potențial.
3. Trecerea sistemului reactant prin starea de tranziție are un caracter adiabatic, adică nucleele execută o deplasare independentă de mișcarea electronilor iar energia potențială se modifică continuu în cursul mișcării nucleelor, întrucît această mișcare nu este însoțită de tranziții electronice.
4. Desfășurarea reacției nu alterează distribuția de echilibru Maxwell-Boltzmann a stărilor moleculare, ca atare se presupune că vitezele de trecere peste bariera de potențial sînt repartizate maxwellian.
5. Între complexul activat și reactanți se instituie un echilibru.

Pe baza acestor premise urmează că, pentru o reacție elementară, există o suprafață de energie potențială (suprafață de ordinul $3n - 6$), într-un spațiu cu $3n - 5$ dimensiuni, în care U și q_i joacă rolul de coordonate, pe care sistemul va evolua de la reactanți la produși. Pe suprafața de energie potențială, între reactanți și produși există un drum ce necesită un consum de energie minimă, denumit cale de reacție. Coordonata de reacție determină tocmai poziția sistemului reactant de-a lungul căii de reacție. Reprezentarea grafică a energiei sistemului reactant în funcție de coordonata de reacție, pentru o reacție elementară, conduce la o diagramă bidimensională, avînd forma prezentată în fig. 1, pe care sînt marcate valorile energiei (la 0K) corespunzătoare reactanților și produșilor de reacție. Energia E_0 reprezintă energia de activare la 0K. Calculul constantei cinetice k_r a unei reacții elementare de forma generală:

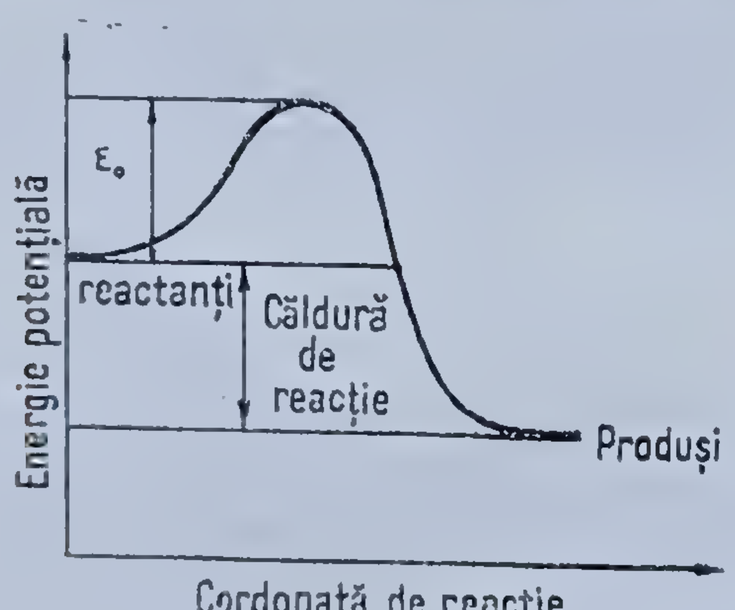


Fig. 1. Diagrama energiei potențiale-coordonată de reacție pentru o etapă elementară.

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \rightleftharpoons M^* \rightarrow \text{Produși} \quad (20)$$

unde prin M s-a notat complexul activat, în lumina teoriei stărilor de tranziție, conduce la următorul rezultat:

$$k_r = \chi \frac{kT}{h} \frac{F^*}{\Pi_i F_{A_i}^{\nu_i}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (30)$$

unde F^* reprezintă funcția de partiție a complexului activat, F_{A_i} — funcția de partiție a reactantului A_i, χ — probabilitatea ca sistemul reactant ajuns în starea de tranziție să evolueze în continuare către produși de reacție, denumită coeficient de tranziție, k — constanta lui Boltzmann, h — constanta lui Planck, E_0 — energia de activare, R — constanta universală a gazelor iar T — temperatura absolută. Constanta echilibrului ce se instituie între complexul activat și reactanți K^* este dată de relația:

$$K^* = \frac{F^*}{\Pi_i F_{A_i}^{\nu_i}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (30')$$

Comparînd formula (30) cu ecuația lui Arrhenius se obține:

$$A = \chi \frac{kT}{h} \frac{F^*}{\Pi_i F_{A_i}^{\nu_i}} \quad (31)$$

$$E_0 \simeq E_{exp} \quad (32)$$

E_{exp} fiind valoarea experimentală a energiei de activare. Ținînd seama că în general $\chi \simeq 1$, calculul factorului preexponențial se reduce la calculul funcțiilor de partiție, potrivit semnificației lor date de mecanica statistică. Pe de altă parte, calculul energiei de activare se reduce la evaluarea energiei E_0 prin metodele mecanicii cuantice. Pentru descrierea vitezelor de reacție, pe lîngă teoria activării prin ciocniri și teoria stărilor de tranziție au fost elaborate și alte concepții, dintre care menționăm cele bazate pe metodele dinamicii moleculare precum și teoriile stohastice.

Cinetica reacțiilor complexe. Reacțiile complexe sînt condiționate de desfășurarea simultană a mai multor etape elementare. Cinetica formală a reacțiilor complexe se bazează pe valabilitatea legilor cinetice ale reacțiilor elementare, chiar dacă acestea nu se desfășoară izolat ci fac parte dintr-un sistem complex de reacții. Cum ecuațiile ce se obțin astfel sînt relativ complicate, analiza cinetică a reacțiilor complexe face uz de unele aproximații și principii pe baza cărora ecuațiile se simplifică în mod considerabil. Astfel aproximația de staționaritate, potrivit căreia concentrația centrilor activi dintr-o secvență este constantă, permite eliminarea concentrației necunoscute a acestora din ecuațiile cinetice care în acest mod ajung să conțină numai concentrațiile cunoscute ale reactanților și produșilor de reacție. Ecuațiile cinetice se simplifică mai mult dacă într-o secvență de etape elementare există o etapă lentă denumită limitativă sau determinantă de viteză. Într-adevăr, în asemenea condiții viteza întregului proces se reduce la viteza etapei limitative. O contribuție deosebită la stabilirea mecanismului de reacție o aduce principiul echilibrului detaliat (un caz particular al principiului reversibilității microscopice), potrivit căruia, într-un sistem la echilibru fiecare etapă elementară decurge cu aceeași viteză în ambele sensuri. Dintre consecințele utile pentru cinetica chimică ale acestui principiu menționăm doar două, și anume: a) dacă o etapă elementară este limitativă în secvența directă, prin care se realizează o transformare chimică, etapa elementară inversă este limitativă în secvența inversă; b) secvența directă cît și secvența inversă de etape elementare decurg prin aceiași intermediari (radicalul C_2H_5 apare atît la hidrogenarea etenei cît și la dehidrogenarea etanului). Dintre reacțiile complexe menționăm reacțiile opuse, reacțiile consecutive și reacțiile paralele.
Reacțiile opuse au forma generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots \underset{\overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k}} \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_r' A_r' + \ldots \quad (33)$$

viteza de reacție v_r fiind dată de diferența vitezelor reacțiilor directe $\vec{v}_r$ și inverse $\overleftarrow{v}_r$, adică:

$$v_r = \vec{k} \Pi_i C_{A_i}^{\nu_i} - \overleftarrow{k} \Pi_i C_{A_i'}^{\nu_i'} \quad (34)$$

între constanta echilibrului ce se instituie cînd $v_r = 0, K$ și constantele cinetice ale reacțiilor directe $\vec{k}$ și inversă $\overleftarrow{k}$ există relația:

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} \tag{35}$$

Aplicînd ecuația lui Arrhenius pentru constantele $\vec{k}$ și $\overleftarrow{k}$ și ținînd seama de dependența constantei de echilibru de temperatură se obține:

$$\vec{E} - \overleftarrow{E} = Q \tag{36}$$

unde Q este căldura de reacție pentru reacțiile endoterme și:

$$\overleftarrow{E} - \vec{E} = Q \tag{37}$$

pentru reacțiile exoterme.

Reacțiile succesive. Reprezentativă pentru aceste reacții este secvența de transformări monomoleculare:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{38}$$

în care se încadrează dezintegrările radioactive sau de care se apropie dehidrogenarea acetonei la etilenă, trecînd prin cetenă. Analiza cuantică a acestei reacții permite cunoașterea dependenței de timp atît a concentrațiilor substanțelor A și C cît și a intermediarului B.

Reacțiile paralele sînt reacții diferite ale aceloraşi reactanți. Dacă toți reactanții participă la formarea tuturor produșilor de reacție, reacțiile paralele se numesc *gemene* (de exemplu nitrarea fenolului cu obținerea *o*-nitrofenolului și *p*-nitrofenolului), iar dacă unii din reactanți participă la formarea anumitor produși, iar alții participă la toate reacțiile, reacțiile paralele se numesc *competitive* sau *concurente* (de exemplu reacții de substituție ale unor complecși anorganici la care participă simultan mai mulți substituenți). În cazul reacțiilor paralele, etapa determinantă de viteză este etapa rapidă. Dintre reacțiile complexe o importanță deosebită o prezintă reacțiile *înlănțuite*. Acestea sînt reprezentate de secvențe închise (succesiuni de reacții în care centrii activi apăruți în prima etapă sînt consumați în ultima etapă), ce își datorează propagarea unor specii moleculare capabile să genereze centri activi sau unor agenți externi (lumina, radiațiile ionizante) ce pot să producă efecte similare. La o reacție înlănțuită se disting: etapa de inițiere, în care se generează centrii activi, etapele de propagare, în care centrii activi intrînd în reacție cu molecule stabile generează alți centri activi, și etapele terminale sau de întrerupere a lanțului, în care centrii activi dispar, transformîndu-se în molecule stabile. Se cunosc două tipuri de lanțuri de reacție, și anume lanțuri drepte și lanțuri ramificate. În cadrul etapelor de propagare ale reacțiilor cu lanțuri drepte un centru activ poate să genereze maximum alt centru activ. În cadrul etapelor de ramificare ale reacțiilor cu lanțuri ramificate, un centru activ poate să genereze prin reacție mai mulți centri activi. Pentru asemenea centri activi aproximația de staționaritate își pierde valabilitatea. Dintre exemplele de reacții înlănțuite cu lanțuri drepte citățm formarea acidului bromhidric (Bodenstein și Lind, 1907), descompunerea hidrocarburilor și polimerizarea radicalică, iar dintre reacțiile ce decurg potrivit unui mecanism înlănțuit ramificat menționăm oxidarea metanului și formarea apei din elemente.

Cinetica neizotermă. Studiul cinetic experimental al reacțiilor chimice poate fi realizat nu numai în condiții izoterme ci și în condiții de modificare continuă a temperaturii. Ramura cineticii chimice în care cercetarea vitezei transformărilor chimice se operează în condiții de modificare continuă și programată a temperaturii este cunoscută sub numele de cinetică neizotermă.

Dintre avantajele studiilor cinetice neizoterme ale reacțiilor chimice menționăm rapiditatea și posibilitatea urmăririi evoluției desfășurate a reacțiilor chimice pe tot domeniul de temperaturi în care acestea au loc.

Cinetica reacțiilor în soluție urmărește viteza cu care este atinsă sau perturbată starea de echilibru într-o soluție, datorită unei reacții chimice, în scopul elucidării mecanismului de reacție, stabilind totodată și influența solventului. Desfășurarea unei reacții chimice în soluție necesită succesiunea a trei procese, datorită efectului de cușcă al solventului:
— difuzia reactanților unul către celălalt
— reacția propriu-zisă între reactanți (de obicei reacții complexe)
— difuzia produșilor din cușcă pentru a se separa unul de celălalt.

În lumina teoriei ciocnirilor, o reacție bimoleculară decurge în soluție conform schemei:

$$A + B \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} [A \ldots B] \xrightarrow{k_c} Pr \tag{39}$$

în care [A...B] este „perechea" de difuzie din cușca solventului. Viteza de reacție este:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_c \frac{k_d c_A c_B}{k_d + k_c} \tag{40}$$

Cînd transformarea chimică este lentă, comparativ cu difuzia $k_d \gg k_c$:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_c \frac{k_d}{k_{-d}} c_A c_B \tag{41}$$

Cum $\frac{k_d}{k_{-d}} = K_{[A \ldots B]} = 0{,}4-1\ M^{-1}$, ecuația (41) devine:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_c c_A c_B \tag{41'}$$

reacția chimică fiind determinantă de viteză. Dacă reacția este însă foarte rapidă (se produce la prima întîlnire a reactanților) $k_c \gg k_{-d}$:

$$\frac{dc_{Pr}}{dt} = k_d c_A c_B \tag{42}$$

viteza reacției fiind determinată de difuzia reactanților în cușca solventului. O tratare simplă a reacțiilor rapide controlate de difuzie, aplicînd ecuația lui Smoluchowski, conduce la expresia:

$$k_d = \frac{8RT}{3000\,\eta} \tag{43}$$

în care η este coeficientul de viscozitate. Valoarea lui k_d este cuprinsă între $10^9-10^{10}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$ pentru reacțiile între molecule și între $10^{10}-10^{11}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$ în cazul reacțiilor între ioni. Aplicarea teoriei stării de tranziție la reacțiile ce au loc în mediu lichid, prin explicitarea ecuației (30) sub forma:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_1^*}{RT}} \tag{44}$$

arată că reacţia chimică este determinată mai curînd de energia liberă de activare ΔG_l^*, decît de energia potenţială. Prelucrarea ecuaţiei (44) conduce la :

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = \frac{\Delta G_{solv}}{RT} \tag{45}$$

în care k_l este constanta de viteză a reacţiei în solventul studiat, k_0 — în faza gaz sau într-un solvent standard, iar ΔG_{solv} — energia liberă de solvatare în solventul de lucru (egală cu diferenţa între energiile libere de solvatare ale complexului activat şi reactanţilor A, B). În concordanţă cu semnificaţia termodinamică a lui ΔG_{solv}, se obţine :

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = \ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \tag{46}$$

în care raportul din membrul doi este factorul de activitate cinetic a lui Brönsted. Reacţiile în soluţie pot avea loc între ioni, ion-dipol, dipol-dipol şi sînt în genere reacţii complexe. Aplicînd teoria lui Debye-Hückel pentru evaluarea coeficientului de activitate al ionului înconjurat de „norul ionilor" de semn contrar, expresia constantei de viteză din ecuaţia (46), pentru o reacţie între ioni, devine :

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = 2A z_A z_B \sqrt{I} \tag{47}$$

în care z_A şi z_B sînt sarcinile electrice ale ionilor reactanţi, I — tăria ionică a mediului, datorită prezenţei unor electroliţi străini inerţi, iar k_0 are semnificaţia constantei de viteză la tăria ionică nulă. Ecuaţia (47) pune în evidenţă efectul salin primar prin care o reacţie interionică poate fi accelerată sau încetinită de prezenţa electroliţilor străini, după cum ionii reactanţi au sarcini identice sau de semn opus. Ea nu dă însă seama de posibilitatea reacţiei dintre ioni şi solvent şi nici a formării de „perechi de ioni" cu alţi ioni de semn opus prezenţi în soluţie. Modelul cel mai concordant cu experienţa şi cu un grad mare de generalitate, aplicîndu-se la toate tipurile de reacţie menţionate, este cel elaborat de Kirkwood. El pleacă de la energia liberă de încărcare a unui ion, asimilată cu lucrul de încărcare al unei sfere (iniţial neîncărcată), prin transferul individual de sarcini pînă la realizarea sarcinilor totale, cu o anumită distribuţie pe sferă, care conduce la următoarea expresie a constantei de viteză :

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = \frac{Ne^2}{2RT} \left\{ \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left[\frac{z_A^2}{r_A} + \frac{z_B^2}{r_B} - \frac{z_{X^*}^2}{r_{X^*}} + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{3}{8} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1} \right) \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{X^*}^3}{r_{X^*}^3} \right] \right] \right\} \tag{48}$$

în care cu μ s-a notat momentul de dipol, cu r — raza reactanţilor A, B şi a complexului activat X^*, iar prin k_0 — constanta de viteză în fază gaz ($\varepsilon = 1$). Primul termen din ecuaţia (48) se referă la constanta de viteză a unei reacţii între doi ioni într-un mediu de constantă dielectrică ε, cînd de obicei termenul al doilea are un aport neglijabil. În cazul în care reacţia are loc între ioni cu momente de dipol mari, evident se ia în considerare şi acest termen. Particularizînd pentru cazul reacţiei între doi dipoli, $z_A e$, $z_B e$, $z_X e = 0$, ecuaţia (48) devine :

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = \frac{2Ne^2}{8RT} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1} \right) \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{X^*}^3}{r_{X^*}^3} \right] \tag{49}$$

Ea prevede o variaţie liniară a lui $\ln k$ cu fracţia $\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1}$, cu pantă negativă sau pozitivă, după cum complexul activat este mai polar sau mai puţin polar decît reactanţii. În sfîrşit, pentru reacţiile dintre un ion şi un dipol trebuie considerată întreaga ecuaţie (48), în care $z_B = 0$, iar $z_X \simeq z_A$, expresia modificîndu-se la :

$$\ln \frac{k_l}{k_0} = \frac{Ne^2}{2RT} \left\{ z_A^2 \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_{X^*}} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{8} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon+1} \right) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{X^*}^2}{r_{X^*}^3} \right) \right\} \tag{50}$$

Acest gen de reacţii se concretizează în tipuri foarte variate ca : reacţiile de substituţie, de transfer de electron, de transfer de proton, de polimerizare etc. La variaţia temperaturii ele verifică în genere comportarea stabilită de ecuaţia lui Arrhenius (25), care permite calcularea din datele experimentale ale constantelor de viteză la diverse temperaturi, a energiei de activare E^*. Pe de altă parte, prelucrînd ecuaţia (44), se obţine :

$$k_l = e \frac{kT}{h} e^{-\Delta S^*/RT} \cdot e^{-E^*/RT} \tag{51}$$

în care expresia preexponenţială este tocmai factorul preexponenţial A din ecuaţia (25), determinabil experimental, ce permite evaluarea entropiei de activare ΔS^*. Variaţia presiunii externe (păstrînd temperatura constantă) conduce la expresia constantei de viteză :

$$\ln k_l = \ln k_0 - \frac{\Delta V^*}{RT} p \tag{52}$$

în care k_0 este constanta de viteză a reacţiei decurgînd la presiunea atmosferică, iar k_l la o presiune externă p. Ea permite determinarea volumului de activare ΔV^*, o constantă caracteristică pentru presiuni externe de pînă la cîteva mii de atmosfere, ce reprezintă diferenţa dintre volumul complexului activat solvatat şi suma volumelor reactanţilor solvataţi. Reprezentarea liniară a ecuaţiei (52) arată că panta dreptei poate fi pozitivă sau negativă şi deci odată cu creşterea presiunii aplicate unele reacţii pot fi accelerate, iar altele încetinite după semnul lui ΔV^*, adică după cum volumul complexului activat solvatat este mai mic decît al reactanţilor sau invers. În cele ce urmează se va face o succintă trecere în revistă a cîtorva tipuri de reacţii mai des întîlnite în practică. O serie de reacţii organice şi anorganice sînt *reacţii de substituţie* nucleofilă (SN), sau electrofilă (SE), reprezentate prin

$$R - Z + : X \rightarrow R - X + : Z \tag{53}$$

în care nucleofilul X donor de electroni atacă molecula R—Z în punctul cu cea mai slabă densitate de electroni, şi

$$R : Z + X \rightarrow R : X + Z \tag{54}$$

cînd electrofilul X cu orbitală de energie joasă vacantă atacă molecula R : Z în punctul cu cea mai mare densitate de electroni. Fiecare din aceste tipuri de substituţie pot decurge prin două mecanisme : disociativ monomolecular (SN_1), respectiv (SE_1) şi asociativ bimolecular (SN_2), respectiv (SE_2). Exemplificăm prin substituţia nucleofilă SN_2, proces sincron de rupere şi formare de legătură într-o singură etapă :

$$RZ + X \xrightarrow{k_{SN_2}} RX + Z \tag{55}$$

ce comportă trecerea printr-un complex activat cu structură dipolară, cu un număr de coordinaţie mai mare ca al reactantului RZ :

$$\begin{matrix} -\delta & & +\delta & & -\delta \\ X & \cdots\cdots & C & \cdots\cdots & Z \end{matrix}$$

mecanismul SN_1, de rupere şi formare a noii legături, comportă două etape distincte :

$$R{-}Z \xrightarrow[\text{lent}]{k_{SN_1}} R^+ + Z^- \xrightarrow[\text{rapid}]{X^-} R{-}X + Z^- \qquad (56)$$

cînd se măsoară viteza procesului celui mai lent, de aceea ea este independentă de concentraţia nucleofilului :

$$-\frac{d[R{-}Z]}{dt} = k_{SN_1}[R{-}Z] \qquad (57)$$

Studierea influenţei solventului şi a efectului salin de către Ingold şi colab. au arătat că primul proces este de echilibru :

$$R{-}Z \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+Z^- \xrightarrow{X^-} RX + Z^- \qquad (58)$$

iar la o analiză mai atentă s-a văzut că este constituit de fapt din trei procese : formarea perechii de ioni în contact, solvatarea perechii de ioni şi formarea ionilor disociaţi. În realitate, cele mai multe reacţii se încadrează între cele două mecanisme, de aceea Weiner şi Sneen propun un mecanism de competiţie între solvoliză şi substituţia nucleofilă ce au comună etapa intermediară de formare a perechii de ioni :

$$RZ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+Z^- \begin{cases} \xrightarrow{k_{is}} R^+(solv) + Z^- \\ \xrightarrow[k_{SN}]{(X^-)} RX + Z^- \end{cases} \qquad (59)$$

Tratarea cinetică a acestui sistem conduce la expresia :

$$\frac{k_i}{k_i}_{\rightarrow[X^-]=0} = \frac{\left(\frac{k_{-1}}{k_s} + 1\right)\left(1 + \frac{k_{SN}[X^-]}{k_s}\right)}{\left(\frac{k_{-1}}{k_s} + 1\right) + \frac{k_{SN}[X^-]}{k_s}} \qquad (60)$$

în care

$$k_i = \frac{(k_s + k_{SN}\,[X^-])k_1}{k_{-1} + k_s + k_{SN}[X^-]} \qquad (61)$$

Reacţiile de substituţie SN se încadrează între cele două cazuri limită oferite de ecuaţia (60) :

$k_{-1} \gg k_s$, deci $k_{-1}/k_s \to \infty$, ce corespunde mecanismului SN_2
$k_{-1} \ll k_s$, deci $k_{-1}/k \to 0$, ce corespunde mecanismului SN_1
Un exemplu edificator de substituţie nucleofilă îl oferă reacţiile de tip Menshutkin studiate în solvenţi de polaritate diferită. Ele s-ar încadra la mecanismul SN_2 cu formarea unui complex activat în care se separă sarcini :

$$R_3N + R'X \rightleftharpoons [R_3\overset{\delta+}{N}\ldots R'\ldots\overset{\delta-}{X}]^* \to R_3R'N^+ + X^- \qquad (62)$$

Este verificată ecuaţia (49) caracteristică reacţiilor dipol-dipol, ceea ce indică un efect al mediului în principal de natură electrostatică, confirmată şi prin :

- reprezentarea liniară a ecuaţiei (49) cu pantă negativă, ce atestă formarea unui complex activat mai polar decît reactanţii ;
- scăderea energiei de activare E^*, cu creşterea polarităţii solventului, ce susţine ideea formării unui complex activat dipolar prin separarea de sarcini electrice ;
- entropia de activare ΔS^*, foarte negativă, ca urmare a ordinii locale introdusă de solvatarea puternică a complexului activat cu caracter de dipol ;
- accelerarea reacţiei cu creşterea presiunii externe, deci un volum de activare ΔV^* negativ, sugerînd un complex activat solvatat cu un volum mai mic decît al reactanţilor, datorită fenomenului de electrostricţie, ca urmare a interacţiilor ion-dipol dintre complexul activat şi moleculele de solvent, mai puternice decît cele dipol-dipol între reactanţi şi solvent. O categorie de reacţii frecvent întîlnite sînt cele de oxido-reducere, constînd din migrarea unuia sau mai multor electroni între doi ioni simpli sau complecşi. Cînd în succesiunea de procese ce au loc, etapa de migrare este determinantă de viteză, reacţia de oxido-reducere este denumită ca „transfer de electron" sau ca „schimb de electron", cînd sînt implicate două stări de oxidare diferite ale aceleiaşi specii. Se disting două tipuri de mecanisme : a) prin sfera exterioară, în care se încadrează ionii complecşi inerţi la substituţie, cînd electronul trebuie să străbată bariera de potenţial a sferei liganzilor şi a păturii de hidratare pentru a ajunge la oxidant, în genere proces foarte rapid, şi b) prin sfera interioară, cînd complexul activat implică modificarea sferei de coordinare, cei doi reactanţi legîndu-se printr-o punte formată de unul din liganzi, care reduce forţele de repulsie dintre ionii metalici şi permite delocalizarea orbitalelor acestora, de exemplu :

$$(NH_3)_5CoCl^{2+} + Cr(H_2O)_6^{3+} + 5\,H^+ \to [(NH_3)_5Co\ \ldots\ Cl\ldots \ldots\ Cr(H_2O)_5]^{4+} \to Co(H_2O)_6^{2+} + CrCl(H_2O)_5^{2+} + 5\,NH_4^+ \qquad (63)$$

Tratarea cea mai corectă a proceselor cu transfer de electron o oferă teoria lui Marcus, care este însă riguros aplicabilă numai pentru reacţiile prin sfera exterioară. Schema de reacţie poate fi redată prin :

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X^* \qquad (64)$$

$$X^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} X \qquad (65)$$

$$X \xrightarrow{k_3} \text{Produşi} \qquad (66)$$

în care complexul activat X^* se transformă în intermediarul X cînd are loc transferul de electron şi acesta mai departe în produşi. Cele două stări cu configuraţie electronică diferită X^* şi X au aceeaşi configuraţie atomică. Tratarea cinetică a sistemului de reacţie conduce la constanta de viteză globală, bimoleculară k_{bi} (67) :

$$k_{bi} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2}\left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3}\right)} \qquad (67)$$

care implică cunoaşterea tuturor constantelor de viteză ale etapelor individuale. O categorie importantă de reacţii este cea a proceselor cu transfer de proton, care stau la baza cataliziei acido-bazice, reprezentînd un tip special de reacţii între ioni. Datorită masei mici, protonul, chiar şi hidratat, prezintă o mobilitate foarte mare, astfel că reacţiile sînt foarte rapide. Formularea sa generală (fără a ţine cont de sarcină) :

$$HX + Y \to X + HY \qquad (68)$$

pune în evidenţă formarea bazei conjugate X a acidului HY din acidul Brönsted HX şi baza Brönsted Y. Prin folosirea metodelor de relaxare chimică, Eigen şi De Maeyer descri-

freză mecanismul acestor reacţii ce implică trei etape succesive:

$$HX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (HX, Y) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (X, HY) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} HY + X \qquad (69)$$

Uşurinţa de a forma punţi de hidrogen şi deci de a transfera protonul este factorul important care influenţează etapa a II-a. Tratarea cinetică a sistemului conduce la:

$$k = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2 k_3} \qquad (70)$$

în care k este constanta de viteză globală a reacţiei. În practică, comportarea acestor reacţii se încadrează între următoarele trei cazuri limită:

— $k_{-1}k_{-2} \ll k_2 k_3$, deci formarea intermediarilor XH, Y şi X, HY în cuşca solventului este mai lentă decît transformarea în produşi, şi atunci ecuaţia (70) devine:

$$k = k_1, \qquad (70')$$

deci ceea ce se determină experimental este constanta de viteză a difuziei reactanţilor pentru formarea perechii de ioni (XH, Y);

— $k_2, k_3 \ll k_{-1}, k_{-2}$, deci reacţia de separare a perechii (X, HY) este controlată de difuzie şi ecuaţia (70) capătă forma:

$$k = K_1 K_2 k_3 \qquad (70'')$$

— procesul cu transfer de proton pentru formarea produsului final este determinant de viteză, şi anume: $k_2 \ll k_{-1}$ şi $k_{-2} \ll k_3$, astfel că ecuaţia (70) se reduce la:

$$k = K_1 k_2 \qquad (70''')$$

Procesele controlate de difuzie, chiar dacă sînt cele mai lente din succesiunea de etape, sînt totuşi reacţii foarte rapide, care nu pot fi investigate decît prin tehnici adecvate. Studiile efectelor izotopice asupra vitezei de reacţie (proţiu, deuteriu, tritiu) contribuie la elucidarea procesului cu transfer de proton. Masa relativ mică a protonului, comparativ cu oricare cation, aduce posibilitatea trecerii acestuia prin „tunel" către produşi, fără escaladarea barierii de potenţial, coborînd simţitor energia de activare.

Cataliza omogenă. O caracteristică esenţială a catalizatorului este *selectivitatea* graţie căreia catalizatorul realizează cu precădere una din multiplele transformări termodinamic posibile ale unui sistem reactant. *Activitatea* catalizatorului omogen, altă caracteristică a acestuia, se măsoară prin raportul dintre constanta de viteză şi concentraţia catalizatorului sau prin viteza de reacţie exprimată prin numărul de molecule ce reacţionează în unitatea de timp pe unitatea de volum de soluţie de catalizator. Se mai defineşte o „activitate catalitică specifică" (TO), numărul de molecule transformate în unitatea de timp de către o moleculă de catalizator. Catalizatorul nu poate deplasa echilibrul chimic ci poate doar accelera viteza de atingere a acestui echilibru, deci fără modificarea energiei libere de reacţie ΔG. Echilibrul odată atins, catalizatorul măreşte de acelaşi număr de ori şi constanta de viteză a reacţiei inverse.

Deşi de o diversitate mare, reacţiile catalitice se grupează în două tipuri principale de mecanisme: I şi II.

Mecanismul I, comun catalizei omogene, heterogene şi microeterogenă (enzimatică), se bazează pe formarea unor intermediari nestabili formaţi din catalizator şi unul din reactanţi:

$$R + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \qquad (71)$$

$$X + R' \xrightarrow{k_3} \text{Produs} + C \qquad (72)$$

Viteza de reacţie exprimată prin viteza de formare a produşilor pentru momentul iniţial este:

$$v_0 = \left(\frac{d[Pr]}{dt}\right)_{t=0} = \frac{k_1 k_3 [R_0]\,[R'_0]\,[C_0]}{k_2 + k_1[R_0] + k_3[R'_0]} \qquad (73)$$

Cînd $k_3[R'_0] \ll k_2 \sim k_1[R_0]$, se realizează rapid echilibrul (71), cu formarea intermediarului X, numit de tip Arrhenius, şi ecuaţia (73) devine:

$$v_0 = \frac{k_1 k_3 [R_0]\,[R'_0]\,[C_0]}{k_2 + k_1[R_0]} \qquad (74)$$

din care rezultă că $v_0 < v_1$. Dacă însă $k_3[R'_0] \gg k_2 \sim k_1[R_0]$, intermediarul X este de tip Van't Hoff şi ecuaţia (73) se transformă în:

$$v_0 = k_1[R_0]\,[C_0] = v_1 \qquad (75)$$

Din această cinetică rezultă că viteza reacţiei catalizate (mai mare decît a celei necatalizate) nu poate depăşi viteza procesului iniţial dintre reactant şi catalizator ($v_0 \leqslant v_1$):

Mecanismul II este tipic pentru reacţiile catalizate în lanţ, în care catalizatorul creează centri activi în reacţia de iniţiere, în conformitate cu schema:

iniţiere: $$C \xrightarrow{k_i} X \quad v_i = k_i[C] \qquad (76)$$

propagare: $$X + R + R' \xrightarrow{k_p} Pr + X_p \quad v_p = k_p\,[X][R][R'] \qquad (77)$$

terminare liniară: $$X + I \xrightarrow{k_t} \quad v_t = k_t[X][I] \qquad (78)$$

terminare mutuală: $$X + X \xrightarrow{k_m} \quad v_m = k_m[X]^2 \qquad (79)$$

Terminarea lanţului poate fi liniară (în prezenţa unui inhibitor I) sau mutuală, prin reacţia dintre doi centri activi. Tratarea cinetică a mecanismului II conduce la următoarele două expresii pentru viteza de reacţie, după modul în care s-a făcut terminarea lanţului:

$$v = \frac{k_p k_i\,[C][R][R']}{k_t[I]} \qquad (80)$$

$$v_m = \frac{k_p[R][R']\sqrt{k_i[C]}}{\sqrt{k_m}} \qquad (80')$$

Cînd unul din intermediari sau chiar produşii finali pot acţiona drept catalizatori în reacţie, este o *autocataliză*. Cele mai numeroase exemple de autocataliză le oferă reacţiile catalizate de acizi. Ecuaţia vitezei reacţiilor de autocataliză este de forma:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(c + x) \qquad (81)$$

în care a este concentraţia substratului, iar c — a catalizatorului rezultat din reacţie. Curba cinetică este în formă de S, viteza de reacţie crescînd pînă la punctul de inflexiune, datorită creşterii concentraţiei catalizatorului, ca apoi să scadă deoarece scade concentraţia reactantului. Acestor reacţii le este caracteristică, aşa cum se vede în figura 2, o perioadă de inducţie, pînă la acumularea unei concentraţii convenabile de catalizator, pentru a putea interveni în catalizarea reacţiei.

Există şi catalizatori negativi (fie produşii de reacţie, fie substanţe străine de sistem), care încetinesc viteza de reacţie, cunoscuţi sub numele de *inhibitori*. Cazurile frecvente de inhibiţie în cinetica omogenă se întîlnesc la procesele radicalice.

frează mecanismul acestor reacţii ce implică trei etape succesive:

$$HX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (HX, Y) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} (X, HY) \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} HY + X \qquad (69)$$

Uşurinţa de a forma punţi de hidrogen şi deci de a transfera protonul este factorul important care influenţează etapa a II-a. Tratarea cinetică a sistemului conduce la:

$$k = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3 + k_2 k_3} \qquad (70)$$

în care k este constanta de viteză globală a reacţiei. În practică, comportarea acestor reacţii se încadrează între următoarele trei cazuri limită:

— $k_{-1}k_{-2} \ll k_2 k_3$, deci formarea intermediarilor XH, Y şi X, HY în cuşca solventului este mai lentă decît transformarea în produşi, şi atunci ecuaţia (70) devine:

$$k = k_1, \qquad (70')$$

deci ceea ce se determină experimental este constanta de viteză a difuziei reactanţilor pentru formarea perechii de ioni (XH, Y);

— $k_2, k_3 \ll k_{-1}, k_{-2}$, deci reacţia de separare a perechii (X, HY) este controlată de difuzie şi ecuaţia (70) capătă forma:

$$k = K_1 K_2 k_3 \qquad (70'')$$

— procesul cu transfer de proton pentru formarea produsului final este determinant de viteză, şi anume: $k_2 \ll k_{-1}$ şi $k_{-2} \ll k_3$, astfel că ecuaţia (70) se reduce la:

$$k = K_1 k_2 \qquad (70''')$$

Procesele controlate de difuzie, chiar dacă sînt cele mai lente din succesiunea de etape, sînt totuşi reacţii foarte rapide, care nu pot fi investigate decît prin tehnici adecvate. Studiile efectelor izotopice asupra vitezei de reacţie (protiu, deuteriu, tritiu) contribuie la elucidarea procesului cu transfer de proton. Masa relativ mică a protonului, comparativ cu oricare cation, aduce posibilitatea trecerii acestuia prin „tunel" către produşi, fără escaladarea barierii de potenţial, coborînd simţitor energia de activare.

Cataliza omogenă. O caracteristică esenţială a catalizatorului este *selectivitatea* graţie căreia catalizatorul realizează cu precădere una din multiplele transformări termodinamic posibile ale unui sistem reactant. *Activitatea* catalizatorului omogen, altă caracteristică a acestuia, se măsoară prin raportul dintre constanta de viteză şi concentraţia catalizatorului sau prin viteza de reacţie exprimată prin numărul de molecule ce reacţionează în unitatea de timp pe unitatea de volum de soluţie de catalizator. Se mai defineşte o „activitate catalitică specifică" (TO), numărul de molecule transformate în unitatea de timp de către o moleculă de catalizator. Catalizatorul nu poate deplasa echilibrul chimic ci poate doar accelera viteza de atingere a acestui echilibru, deci fără modificarea energiei libere de reacţie ΔG. Echilibrul odată atins, catalizatorul măreşte de acelaşi număr de ori şi constanta de viteză a reacţiei inverse.

Deşi de o diversitate mare, reacţiile catalitice se grupează în două tipuri principale de mecanisme: I şi II.

Mecanismul I, comun catalizei omogene, heterogene şi microeterogenă (enzimatică), se bazează pe formarea unor intermediari nestabili formaţi din catalizator şi unul din reactanţi:

$$R + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \qquad (71)$$

$$X + R' \xrightarrow{k_2} \text{Produs} + C \qquad (72)$$

Viteza de reacţie exprimată prin viteza de formare a produşilor pentru momentul iniţial este:

$$v_0 = \left(\frac{d[Pr]}{dt}\right)_{t=0} = \frac{k_1 k_3 [R_0]\,[R'_0]\,[C_0]}{k_2 + k_1[R_0] + k_3[R'_0]} \qquad (73)$$

Cînd $k_3[R'_0] \ll k_2 \sim k_1[R_0]$, se realizează rapid echilibrul (71), cu formarea intermediarului X, numit de tip Arrhenius, şi ecuaţia (73) devine:

$$v_0 = \frac{k_1 k_3 [R_0]\,[R'_0]\,[C_0]}{k_2 + k_1[R_0]} \qquad (74)$$

din care rezultă că $v_0 < v_1$. Dacă însă $k_3[R'_0] \gg k_2 \sim k_1[R_0]$, intermediarul X este de tip Van't Hoff şi ecuaţia (73) se transformă în:

$$v_0 = k_1[R_0]\,[C_0] = v_1 \qquad (75)$$

Din această cinetică rezultă că viteza reacţiei catalizate (mai mare decît a celei necatalizate) nu poate depăşi viteza procesului iniţial dintre reactant şi catalizator ($v_0 \leqslant v_1$): *Mecanismul II* este tipic pentru reacţiile catalizate în lanţ, în care catalizatorul creează centri activi în reacţia de iniţiere, în conformitate cu schema:

iniţiere: $C \xrightarrow{k_i} X \quad v_i = k_i[C]$ (76)

propagare: $X + R + R' \xrightarrow{k_p} Pr + X_p \quad v_p = k_p\,[X][R][R']$ (77)

terminare liniară: $X + I \xrightarrow{k_t} \quad v_t = k_t[X][I]$ (78)

terminare mutuală: $X + X \xrightarrow{k_m} \quad v_m = k_m[X]^2$ (79)

Terminarea lanţului poate fi liniară (în prezenţa unui inhibitor I) sau mutuală, prin reacţia dintre doi centri activi. Tratarea cinetică a mecanismului II conduce la următoarele două expresii pentru viteza de reacţie, după modul în care s-a făcut terminarea lanţului:

$$v = \frac{k_p k_i\,[C][R][R']}{k_t[I]} \qquad (80)$$

$$v_m = \frac{k_p[R][R']\sqrt{k_i[C]}}{\sqrt{k_m}} \qquad (80')$$

Cînd unul din intermediari sau chiar produşii finali pot acţiona drept catalizatori în reacţie, este o *autocataliză*. Cele mai numeroase exemple de autocataliză le oferă reacţiile catalizate de acizi. Ecuaţia vitezei reacţiilor de autocataliză este de forma:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(c + x) \qquad (81)$$

în care a este concentraţia substratului, iar c — a catalizatorului rezultat din reacţie. Curba cinetică este în formă de S. viteza de reacţie creşcînd pînă la punctul de inflexiune, datorită creşterii concentraţiei catalizatorului, ca apoi să scadă deoarece scade concentraţia reactantului. Acestor reacţii le este caracteristică, aşa cum se vede în figura 2, o perioadă de inducţie, pînă la acumularea unei concentraţii convenabile de catalizator, pentru a putea interveni în catalizarea reacţiei.

Există şi catalizatori negativi (fie produşii de reacţie, fie substanţe străine de sistem), care încetinesc viteza de reacţie, cunoscuţi sub numele de *inhibitori*. Cazurile frecvente de inhibiţie în cinetica omogenă se întîlnesc la procesele radicalice.

Tipul de cataliză omogenă cel mai răspîndit este cel al cataliziei *acido-bazice*. Ea se bazează pe cel puţin o etapă cu transfer de proton între catalizator şi substrat, astfel că substratul

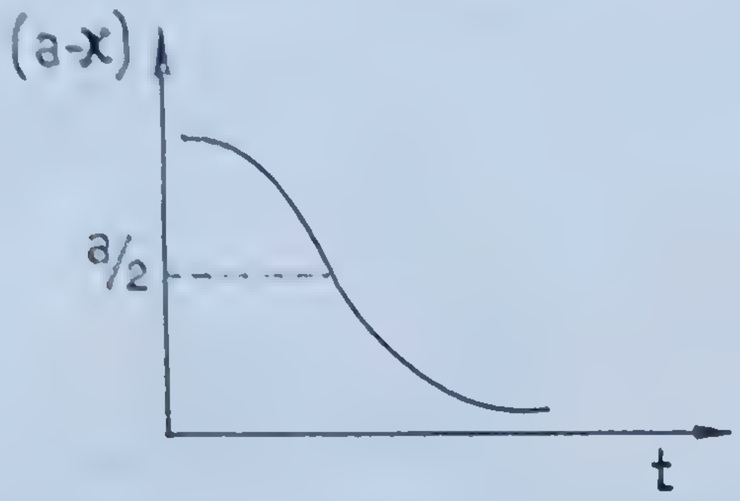


Fig. 2. Curba cinetică de autocataliză.

protonat sau deprotonat se poate descompune sau reacţiona cu o altă specie din soluţie. Cataliza acido-bazică este de două feluri: *specifică şi generală*, fiecare din ele acidă şi bazică. În cataliza specifică intervine solventul şi acidul său conjugat, de exemplu H_3O^+ pentru H_2O şi SH^+ pentru un solvent oarecare S donor de proton, deci o cataliză specifică acidă prin ioni de hidroniu, respectiv de tioniu. Acestea se mai numesc şi reacţii *protolitice*. În cataliza generală intervine un acid HX disolvat, slab disociat, şi baza sa conjugată X^-, reacţiile respective fiind denumite *protolitropice*. Constanta de viteză pentru o reacţie în soluţie apoasă care ar prezenta şi cataliză specifică şi cataliză generală este de forma:

$$k_c = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_3[HX] + k_4[X^-] \quad (82)$$

în care k_0 este constanta de viteză a reacţiei necatalizată. Pentru a se putea decide asupra tipului de cataliză specifică şi/sau generală, reacţia trebuie studiată în soluţii tampon (de acid şi bază slabă). Dacă pentru un anumit *p*H şi tărie ionică constantă, viteza de reacţie variază necorelat cu concentraţia tamponului (raport [acid]/[bază], constant) are loc o cataliză specifică, în timp ce dacă viteza reacţiei creşte cu creşterea concentraţiei tamponului avem de a face cu o cataliză generală. În cazul în care are loc numai cataliza specifică acidă şi bazică, ecuaţia (82) devine:

$$k_c = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad (83)$$

Cînd cataliza specifică decurge prin ioni H_3O^+ şi la un *p*H mic, ultimul termen devine neglijabil în sumă, deci:

$$k_c = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] \text{ sau încă } k_c = k_0 - pHk_{H_3O^+} \quad (84)$$

Determinîndu-se experimental valoarea constantei de viteză a reacţiei catalizate k_c, pentru cîteva soluţii cu *p*H diferit, din reprezentarea grafică a ecuaţiei (84) rezultă valoarea constantei de viteză $k_{H_3O^+}$ din pantă, iar din ordonata la origine k_0. În ecuaţia (82), după tipul de cataliză care are loc (specifică sau generală), în funcţie de *p*H-ul soluţiei (acidă sau bazică), se neglijează unii dintre termeni, astfel că ecuaţia capătă mereu o formă simplă, uşor de prelucrat din datele experimentale. În soluţiile foarte concentrate ale acizilor tari, *p*H-ul nu mai reprezintă o măsură corectă, deoarece coeficientul de activitate γ al acestuia diferă mult de unitate. În acest caz se foloseşte funcţia de aciditate Hammett:

$$H_0 = -\lg h_0 = -\lg a_{H_3O^+} + \lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B} \quad (85)$$

în care prin *H* s-a notat indicatorul slab bazic (o amină) folosit la măsurarea acidităţii soluţiilor puternic acide. Cum viteza reacţiilor catalizate acid, în astfel de medii este:

$$v = k_{H_3O^+}[H_3O^+][S] \quad (86)$$

în care

$k_{H_3O^+} = k^\bullet_{H_3O^+}[H_3O^+][S]$; folosind ecuaţia (46) se ajunge la

$$k_c = k^\bullet_{H_3O} + h_0 \frac{\gamma_{BH^+}\gamma_S}{\gamma_B \gamma_{X^\bullet}} \quad (87)$$

care conduce în final la:

$$\lg k_c = \lg k^\bullet_{H_3O} - h_0 \quad (88)$$

verificată experimental numai de unele reacţii de hidroliză acidă. Schema generală a mecanismului de cataliză acidă este redată prin:

$$HX + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X^- + YH^+ \quad (89)$$

$$YH^+ \xrightarrow{k_2} \text{Produşi} \quad (90)$$

Tratarea cinetică a acestui sistem conduce la viteza totală de reacţie:

$$v = \frac{k_2 k_1 [HX][Y]}{k_{-1}[X^-] + k_2} \quad (91)$$

Dacă $k_{-1}[X^-] \gg k_2$ se ajunge în final la expresia tipică pentru cataliza specifică acidă prin ioni de hidroniu (84), iar dacă $k_{-1}[X^-] \ll k_2$ se regăseşte expresia pentru cataliza generală, adică proporţionalitatea cu concentraţia acidului disolvat. Brönsted a stabilit o ecuaţie prin care acţiunea catalitică a diverşilor acizi şi baze depinde de tăria lor:

$$k_{HX} = a_{HX} K^\alpha_{HX} \quad \text{şi} \quad k_{X^-} = b_X K^\beta_X \quad (92)$$

în care K_{HX} şi K_X sînt constantele de disociere ale acidului şi bazei, α şi a_{HX}, respectiv β şi b_X sînt constantele caracteristice sistemului reactant şi condiţiilor de reacţie. O bază Brönsted poate interveni şi în cataliza nucleofilă (substituţie sau adiţie cu substratul), cînd se formează un intermediar foarte reactiv SN:

$$S + N \rightleftharpoons SN \quad (93)$$

$$SN + R \rightarrow \text{Produşi} \quad (94)$$

ca de exemplu în cataliza nucleofilă a combinaţiilor carbonilice şi a derivaţilor acizilor carbonici, de către amine. Din punct de vedere cinetic, cataliza nucleofilă nu diferă de cea generală bazică. Multe din reacţiile organice sau enzimatice sînt catalizate de sărurile metalice sau de combinaţiile lor coordinative. *Ionii metalici* intervin în *cataliza electrofilă* ca acizi Lewis prin introducerea de sarcini pozitive în molecula substratului căreia îi creşte reactivitatea, de exemplu: hidroliza bazelor Schiff, a esterilor şi amidelor, decarboxilarea acizilor cetonici, carboxilarea şi halogenarea cetonelor, a nitrocompuşilor etc. Ionii metalelor mai grele pot interveni şi în cataliza reacţiilor redox. Coordinarea la metal schimbă reactivitatea substratului şi face posibilă o reacţie care altfel decurge extrem de lent sau chiar deloc. În această categorie intră reacţiile substanţelor π acceptoare, catalizate de ionii complecşi ai metalelor de tranziţie, ca de exemplu: reacţiile olefinelor şi acetilenelor cu hidrogen, oligomerizarea, polimerizarea olefinelor la presiune scăzută, reacţiile alcoolilor cu CO, oxidarea hidrocarburilor nesaturate în apă, fixarea azotului etc. O serie de metale tranziţionale ca Fe, Co, Rh, Ru etc. în diverşi complecşi s-au dovedit catalizatori eficienţi pentru cataliza omogenă a unor reacţii de interes aplicativ.

Inducţia. Uneori, desfăşurarea unei reacţii chimice poate *induce* (provoca) declanşarea unei alte reacţii în sistem, care altfel nu se putea produce, de aceea se numesc *reacţii conjugate*

și au loc pe seama formării unor specii intermediare active. Schema cea mai simplă a reacțiilor conjugate este:

$$A + I \xrightarrow{k_0} R \tag{95}$$

$$R + mI \xrightarrow{k_1} (m+1)B \tag{96}$$

$$R + C \xrightarrow{k_2} D + B \tag{97}$$

în care A este denumit *actorul*, I — *inductorul* (care nu se regenerează în reacție) C — *acceptorul*, B — produsul de reacție al inductorului, D — produsul de reacție al actorului, iar R — specia intermediară care condiționează viteza de reacție.

Cataliza enzimatică. Enzimele sînt catalizatori biologici, prezentînd un centru activ polifuncțional, la care decurge reacția catalitică. De aceea ele prezintă o foarte mare specificitate. Activitatea lor în condiții optime se exprimă fie prin viteza de reacție fie prin numărul TO. Eficiența mare a enzimei implică folosirea la studiul cinetic al acestora, a unor cantități foarte mici comparativ cu a substratelor, astfel că la tratarea cinetică se poate aplica aproximația staționarității. Cel mai simplu sistem enzimatic funcționează după schema:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \tag{98}$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \tag{99}$$

a cărui tratare cinetică conduce la viteza inițială de reacție:

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0} = v_0 = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [S_0][E_0]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S_0]} \tag{100}$$

O altă formă utilă a acestei ecuații este:

$$v_0 = \frac{k_2[E_0]}{\frac{k_1 + k_2}{k_1[S_0]} + 1} = \frac{v_{0,\max}}{\frac{K}{[S_0]} + 1} \tag{101}$$

care redă comportarea reacției pe un domeniu larg de concentrație în substrat (concentrație constantă în enzimă), cum se vede în figura 3.

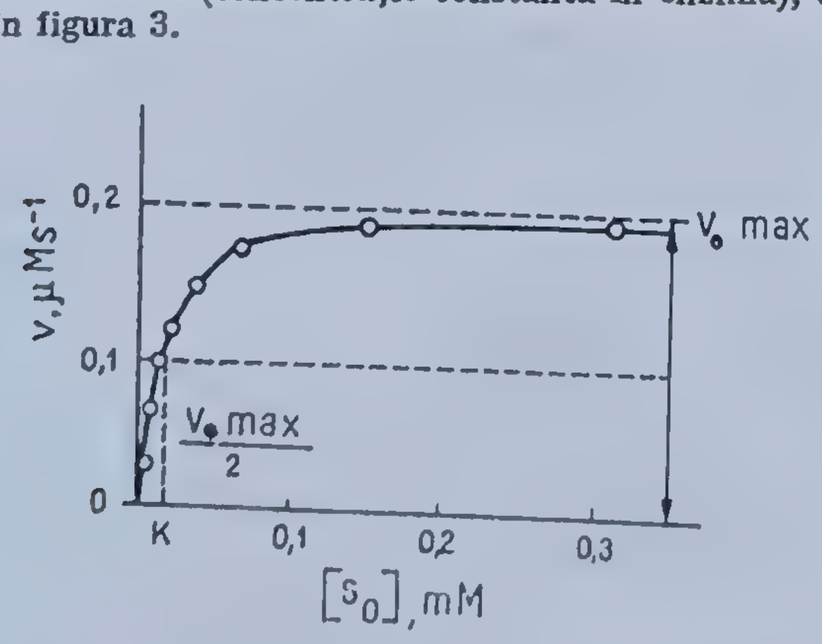


Fig. 3. Variația vitezei de reacție cu concentrația substratului, la hidroliza de ATP catalizată de miozină.

Relația (102) poate fi mai comod valorificată prin reciproca ei propusă de Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{0,\max}} + \frac{K}{v_{0,\max}[S_0]} \tag{102}$$

a cărei reprezentare liniară conduce la valoarea lui K din panta dreptei, și a lui $v_{0,\max}$ din ordonata la origine; aceasta din urmă dă constanta de viteză $k_2 = \frac{v_{0,\max}}{[E_0]}$, fiind un indice al reactivității complexului enzimă-substrat. Constantele de viteză k_1 și k_1 implicate în preechilibrul cu formarea acestui complex fiind foarte mari nu pot fi determinate decît prin tehnici adecvate. Dacă într-adevăr $k_1[S_0] \gg k_2$, ecuația (102) devine:

$$v_0 = \frac{k_2[E_0]}{\frac{k_1}{k_{-1}[S_0]} + 1} = \frac{v_{0,\max}}{\frac{K_M}{[S_0]} + 1} \tag{103}$$

în care constanta K_M, denumită constanta lui Michaelis, are semnificația constantei de disociere a complexului enzimă-substrat, o măsură a stabilității acestui complex. Există substanțe care pot inhiba reacțiile enzimatice, în principal prin două mecanisme: competitiv și necompetitiv. La inhibiția competitivă inhibitorul se combină cu enzima la centrul activ la care acționează substratul, blocîndu-l prin următoarea reacție ce decurge în paralel cu (99):

$$I + E \underset{KI}{\rightleftharpoons} IE \tag{104}$$

În aceste condiții, viteza inițială de reacție devine:

$$v_{0,Ic} = \frac{v_{0,\max}}{1 + \frac{K}{[S_0]}\left(1 + \frac{[I_0]}{K_I}\right)} \tag{105}$$

Valorificarea acestei ecuații prin reciproca ei reprezentată grafic în sistemul $\frac{1}{v_{0,Ic}}$ vs $\frac{1}{[S_0]}$ (pentru o concentrație constantă în inhibitor) permite calcularea constantei de echilibru K_I. Ea mai poate fi valorificată tot din ecuația reciprocă (105), printr-o reprezentare Dixon, $\frac{1}{v_0}$ vs $\frac{1}{[I_0]}$ (pentru o concentrație constantă a substratului S_0). Inhibitorul necompetitiv se combină cu enzima în altă parte decît centrul activ, rămas liber pentru substrat, dar complexul trimolecular care se formează ESI este nereactiv. În acest caz sistemul de reacție este reprezentat prin:

$$E + I \underset{}{\overset{K_I}{\rightleftharpoons}} EI \tag{106}$$

$$E + S \underset{}{\overset{K_M}{\rightleftharpoons}} ES \tag{107}$$

$$ES + I \underset{}{\overset{K'_I}{\rightleftharpoons}} ESI \tag{108}$$

$$EI + S \underset{}{\overset{K'_M}{\rightleftharpoons}} ESI \tag{109}$$

a cărui tratare cinetică conduce la viteza inițială de reacție:

$$v_{0,Inc} = \frac{k_3[E_0]}{\left(1 + \frac{K_M}{[S_0]}\right)\left(1 + \frac{[I_0]}{K_I}\right)} = \frac{v_{0,\max,Inc}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S_0]}\right)} \tag{110}$$

din care rezultă că viteza inițială maximă depinde de concentrația inhibitorului necompetitiv. Reciproca acestei ecuații permite prin reprezentarea grafică tip Lineweaver — Burk sau Dixon, determinarea constantei de echilibru K_I a com-

și au loc pe seama formării unor specii intermediare active. Schema cea mai simplă a reacțiilor conjugate este:

$$A + I \xrightarrow{k_0} R \tag{95}$$

$$R + mI \xrightarrow{k_1} (m+1)B \tag{96}$$

$$R + C \xrightarrow{k_2} D + B \tag{97}$$

în care A este denumit *actorul*, I — *inductorul* (care nu se regenerează în reacție) C — *acceptorul*, B — produsul de reacție al inductorului, D — produsul de reacție al actorului, iar R — specia intermediară care condiționează viteza de reacție.

Cataliza enzimatică. Enzimele sînt catalizatori biologici, prezentînd un centru activ polifuncțional, la care decurge reacția catalitică. De aceea ele prezintă o foarte mare specificitate. Activitatea lor în condiții optime se exprimă fie prin viteza de reacție fie prin numărul TO. Eficiența mare a enzimei implică folosirea la studiul cinetic al acestora, a unor cantități foarte mici comparativ cu a substratelor, astfel că la tratarea cinetică se poate aplica aproximația staționarității. Cel mai simplu sistem enzimatic funcționează după schema:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \tag{98}$$

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \tag{99}$$

a cărui tratare cinetică conduce la viteza inițială de reacție:

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0} = v_0 = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2 [S_0][E_0]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S_0]} \tag{100}$$

O altă formă utilă a acestei ecuații este:

$$v_0 = \frac{k_2[E_0]}{\frac{k_1 + k_2}{k_1[S_0]} + 1} = \frac{v_{0,\max}}{\frac{K}{[S_0]} + 1} \tag{101}$$

care redă comportarea reacției pe un domeniu larg de concentrație în substrat (concentrație constantă în enzimă), cum se vede în figura 3.

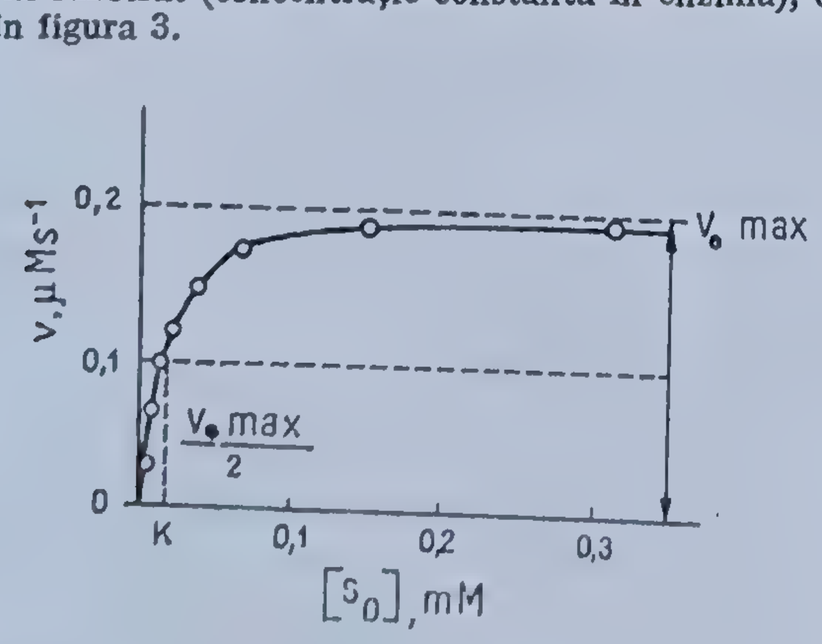


Fig. 3. Variația vitezei de reacție cu concentrația substratului, la hidroliza de ATP catalizată de miozină.

Relația (102) poate fi mai comod valorificată prin reciproca ei propusă de Lineweaver-Burk:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{0,\max}} + \frac{K}{v_{0,\max}[S_0]} \tag{102}$$

a cărei reprezentare liniară conduce la valoarea lui K din panta dreptei, și a lui $v_{0,\max}$ din ordonata la origine; aceasta din urmă dă constanta de viteză $k_2 = \frac{v_{0,\max}}{[E_0]}$, fiind un indice al reactivității complexului enzimă-substrat. Constantele de viteză k_1 și k_1 implicate în preechilibrul cu formarea acestui complex fiind foarte mari nu pot fi determinate decît prin tehnici adecvate. Dacă într-adevăr $k_1[S_0] \gg k_2$, ecuația (102) devine:

$$v_0 = \frac{k_2[E_0]}{\frac{k_1}{k_{-1}[S_0]} + 1} = \frac{v_{0,\max}}{\frac{K_M}{[S_0]} + 1} \tag{103}$$

în care constanta K_M, denumită constanta lui Michaelis, are semnificația constantei de disociere a complexului enzimă-substrat, o măsură a stabilității acestui complex. Există substanțe care pot inhiba reacțiile enzimatice, în principal prin două mecanisme: competitiv și necompetitiv. La inhibiția competitivă inhibitorul se combină cu enzima la centrul activ la care acționează substratul, blocîndu-l prin următoarea reacție ce decurge în paralel cu (99):

$$I + E \underset{KI}{\rightleftharpoons} IE \tag{104}$$

În aceste condiții, viteza inițială de reacție devine:

$$v_{0,Ic} = \frac{v_{0,\max}}{1 + \frac{K}{[S_0]}\left(1 + \frac{[I_0]}{K_I}\right)} \tag{105}$$

Valorificarea acestei ecuații prin reciproca ei reprezentată grafic în sistemul $\frac{1}{v_{0,Ic}}$ vs $\frac{1}{[S_0]}$ (pentru o concentrație constantă în inhibitor) permite calcularea constantei de echilibru K_I. Ea mai poate fi valorificată tot din ecuația reciprocă (105), printr-o reprezentare Dixon, $\frac{1}{v_0}$ vs $\frac{1}{[I_0]}$ (pentru o concentrație constantă a substratului S_0). Inhibitorul necompetitiv se combină cu enzima în altă parte decît centrul activ, rămas liber pentru substrat, dar complexul trimolecular care se formează ESI este nereactiv. În acest caz sistemul de reacție este reprezentat prin:

$$E + I \underset{}{\overset{K_I}{\rightleftharpoons}} EI \tag{106}$$

$$E + S \underset{}{\overset{K_M}{\rightleftharpoons}} ES \tag{107}$$

$$ES + I \underset{}{\overset{K'_I}{\rightleftharpoons}} ESI \tag{108}$$

$$EI + S \underset{}{\overset{K'_M}{\rightleftharpoons}} ESI \tag{109}$$

a cărui tratare cinetică conduce la viteza inițială de reacție:

$$v_{0,Ino} = \frac{k_3[E_0]}{\left(1 + \frac{K_M}{[S_0]}\right)\left(1 + \frac{[I_0]}{K_I}\right)} = \frac{v_{0,\max,Ino}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S_0]}\right)} \tag{110}$$

din care rezultă că viteza inițială maximă depinde de concentrația inhibitorului necompetitiv. Reciproca acestei ecuații permite prin reprezentarea grafică tip Lineweaver — Burk sau Dixon, determinarea constantei de echilibru K_I a com-

plexului enzimă-inhibitor. Unele reacţii enzimatice prezintă o creştere a vitezei iniţiale cu creşterea concentraţiei substratului, dar după ce atinge valoarea maximă, începe să scadă, datorită fenomenului de autoinhibiţie, care este o inhibiţie necompetitivă prin substrat, explicată de ecuaţia (107), în care I_0 se înlocuieşte cu S_0. Cînd o reacţie enzimatică implică două substrate, complexul ES din ecuaţia (99) poate, uneori, reacţiona cu al doilea substrat :

$$ES + S' \xrightarrow{k_3} E + P + P' \qquad (111)$$

în care caz viteza iniţială de reacţie este :

$$v_0 = \frac{k_2[S_0][E_0]}{1 + \dfrac{k_{-1} + k_2[S_0']}{k_1[S_0]}} \qquad (112)$$

de unde rezultă că, pentru o anumită concentraţie constantă a unui substrat S_0' şi o concentraţie variabilă a lui S_0, se atinge altă valoare maximă a vitezei : $k_2[E_0][S_0']$, dar mai rezultă o altă valoare maximă a vitezei : $k_1[E_0][S_0]$, cînd S_0 se menţine constantă şi variază doar S_0'. În acest caz pot fi determinate separat valorile constantelor de viteză k_1 şi k_3. În alte cazuri apar în paralel în sistem două feluri de complecşi enzimă-substrat care se angajează într-un intermediar trimolecular (ca la inhibiţia necompetitivă) :

$$E + S \overset{K_S}{\rightleftharpoons} ES \qquad (113)$$

$$E + S' \overset{K_{S'}}{\rightleftharpoons} ES' \qquad (114)$$

$$ES + S' \overset{K'_{S'}}{\rightleftharpoons} ESS' \qquad (115)$$

$$ES' + S \overset{K'_S}{\rightleftharpoons} ESS' \qquad (116)$$

pentru care viteza iniţială de reacţie este :

$$v_0 = \frac{k_2[E_0][S_0'][S_0]}{K_S K'_S + K'_{S'}[S_0] + \dfrac{K_S K'_S}{K_{S'}}[S_0'] + [S_0][S_0']} \qquad (117)$$

care prevede, de asemenea, două valori pentru viteza iniţială maximă : una este atinsă prin creşterea lui $[S_0]$, menţinînd constant pe $[S_0']$, iar cealaltă menţinînd constant pe $[S_0]$, la creşterea sistematică a lui $[S_0']$. La tratarea cinetică a cazurilor de mai sus s-a folosit simbolul E pentru enzimă. Orice enzimă prezintă o activitate optimă la un anumit *p*H şi reversibilitatea funcţionării ei este asigurată pe un domeniu de *p*H relativ mic în jurul celui optim, pentru care forma activă a enzimei nu este distrusă :

$$E \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(f. activă)}}{EH} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} EH_2 \qquad (118)$$

Cantităţile relative din cele trei forme prezente la un *p*H dat depind de valorile constantelor de disociere K_a a formei acide EH_2 şi K_b a formei neutre EH, în sensul că un ΔpK mare indică un domeniu larg de *p*H, pentru care enzima acţionează în forma sa neutră activă EH ; la ΔpK mic domeniul acesta este foarte îngust. Aceasta înseamnă că de fapt forma neutră activă EH este implicată în echilibrul de formare a complexului enzimă-substrat şi mecanismul de reacţie chiar în cazul cu un singur substrat se complică, în conformitate cu schema propusă de Euler, Josephson şi Myrrback :

$$\begin{array}{ccc} E & & ES \\ K_b \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow K'_b \\ S + EH & \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & EHS \xrightarrow{k_2} EH + P \\ K_a \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow K'_a \\ EH_2 & & EH_2S \end{array} \qquad (118')$$

în care mărimile notate cu K reprezintă constantele de disociere ale speciilor implicate în echilibre. Schema de reacţie conduce la ecuaţia vitezei :

$$v_{0H} = \frac{k_2[E_0][S_0]}{K\left(1 + \dfrac{K_a}{[H^+]} + \dfrac{[H^+]}{K_b}\right) + [S_0]\left(1 + \dfrac{K'_a}{[H^+]} + \dfrac{[H^+]}{K'_b}\right)} \qquad (119)$$

Pentru valori mai mici ale lui $[S_0]$ se pot determina constantele de disociere K_a şi K_b, iar în condiţiile unei concentraţii mari de substrat, cînd enzima este saturată, se determină K'_a şi K'_b. Aceste valori sugerează natura grupelor din complex şi din enzima liberă, dînd informaţii despre grupele active Viteza reacţiilor enzimatice este afectată de temperatură. Ecuaţia lui Arrhenius (25) este verificată pe un interval restrîns de temperatură în domeniul temperaturilor moderate cînd se poate determina energia de activare E^*. Cu creşterea temperaturii, proteina din enzimă este denaturată de cele mai multe ori ireversibil, astfel încît constanta de viteză creşte mai puţin sau chiar scade.

Cinetica reacţiilor rapide. Formarea complexului enzimă-substrat (ca de altfel formarea celor mai multe combinaţii coordinative), procesele cu transfer de proton din reacţiile de cataliză acido-bazică, procesele cu transfer de electron etc. sînt reacţii foarte rapide. Unele dintre ele sînt reacţii controlate de difuzie (10^9—10^{11} $M^{-1} \cdot s^{-1}$). Investigarea lor în scopul determinării constantelor de viteză şi a parametrilor pentru precizarea mecanismului de reacţie reclamă tehnici experimentale şi chiar o tratare cinetică adecvată. Exemplificăm prin două dintre acestea : o metodă de curgere (regim dinamic) şi o metodă de relaxare chimică (regim static).

Metoda curgerii stopate permite urmărirea reacţiilor cu $t_{1/2} > 10^{-3}$ s, limitat de viteza de amestecare a reactanţilor. Curba cinetică se obţine pe ecranul unui osciloscop, ca variaţia transmitanţei la o anumită lungime de undă, aleasă în raport cu absorbţia unuia din reactanţi sau a produsului. Măsurarea transmitanţei amestecului reactant în curgere se face în punctul de observaţie fix, imediat după camera de amestecare, cu ajutorul unui fotomultiplicator a cărui tensiune se aplică la plăcile de deflecţie verticală ale tubului unui osciloscop, odată cu stoparea curgerii. Transmitanţele măsurate ca distanţe pe curba cinetică sînt corelate cu absorbanţele corespunzătoare mărimii proporţionale cu concentraţiile. Acestea se folosesc în ecuaţiile cinetice de ordinul I, II sau III pentru calcularea constantei de viteză.

Metoda de relaxare chimică se bazează pe perturbarea rapidă a echilibrului chimic (instaurat la amestecarea soluţiilor de reactanţi), folosind variaţia bruscă a unuia din parametrii fizici de care depinde constanta de echilibru. Se urmăreşte imediat evoluţia sistemului (variaţia concentraţiei unuia din participanţi) pînă la atingerea noului echilibru chimic, corespunzător parametrului schimbat. Perturbarea poate avea loc o singură dată, schimbînd bruse temperatura sau presiunea sau aplicînd un cîmp electric în cazul reacţiilor ce implică disocierea în ioni (metodele tranziente) sau periodic, folosind un cîmp electric oscilant sau ultrasunete (metode staţionare). Pe ecranul unui osciloscop apare curba cinetică

(de relaxare chimică), fie ca variaţie a absorbanţei, fie a conductanţei, funcţie de dispozitivul cu care e prevăzută instalaţia. Echilibrul chimic trebuie perturbat slab, astfel ca noua poziţie de echilibru să nu fie departe de echilibrul iniţial. Curba de relaxare chimică este o exponenţială a cărei constantă de timp este timpul de relaxare chimică τ ce se poate determina prin măsurători de distanţe ale punctelor curente de pe curbă, faţă de palierul corespunzător, spre exemplu echilibrul final sau iniţial. Reciproca timpului de relaxare chimică, în baza teoriei relaxării chimice, elaborată de M. Eigen (laureat al premiului Nobel pentru chimie în anul 1967) este corelată de constantele de viteză ale procesului studiat: $A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} P$ prin relaţia:

$$\tau^{-1} = k_{12}(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_{21} \qquad (120)$$

în care $\bar{c}_A$ şi $\bar{c}_B$ sînt concentraţiile reactanţilor corespunzătoare echilibrului, atins, de exemplu, după perturbare. Determinarea lui τ^{-1} pentru mai multe soluţii cu valori diferite pentru suma $(\bar{c}_A + \bar{c}_B)$ permit din reprezentarea grafică a ecuaţiei (120) să se determine concomitent k_{12} din pantă şi k_{21} din ordonata la origine. Diversele tehnici ale metodei de relaxare chimică permit determinarea constantelor de viteză ale reacţiilor cu timp de înjumătăţire foarte scurt, între 10^{-3}—10^{-9}s.

Cinetica reacţiilor heterogene. Reacţiile heterogene cele mai reprezentative din punctul de vedere al studiilor cinetice au formele generale:

$A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$	(descompunerea carbonaţilor, oxizilor, compuşilor coordinativi etc.)
$A(s) \rightarrow$ Produşi gazoşi	(descompunerea solidelor organice)
$A(s) + B(s) \rightarrow C(s) + D(g)$	(obţinerea feritelor din $MeCO_3(s)$ şi $Fe_2O_3(s)$)
$A(s) + B(s) \rightarrow C(s)$	(formarea oxizilor micşti din oxizi simpli)
$A(s) + B(g) \rightarrow C(s)$	(oxidarea metalelor)

O caracteristică a reacţiilor heterogene constă în aceea că fenomenele de transport ale reactanţilor din volum la interfaţa de reacţie şi ale produşilor de reacţie în sens invers joacă rolul unor etape elementare. De asemenea, cinetica reacţiilor heterogene este condiţionată de viteza de formare a germenilor fazei noi (nucleaţie) precum şi de viteza de creştere a germenilor.

Cinetica reacţiilor catalitice heterogene. Pentru o reacţie de forma generală:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i + \ldots + \gamma_1 B_1 + \gamma_2 B_2 + \ldots$$

$$\ldots + \gamma_j B_j + \ldots \xrightarrow{k} \text{Produşi}$$

mijlocită de un catalizator solid, în care corpurile A_i reacţionează din faza adsorbită, iar corpurile B_i presupuse gaze ideale reacţionează fără să se adsoarbă, viteza de reacţie, v_r, este dată de ecuaţia:

$$v_r = k\Pi_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \Pi_j p_{B_j}^{\gamma_j} \theta_0^{s-\Sigma_i \nu_i} \qquad (121)$$

unde k este constanta cinetică, θ_{A_i} — gradul de acoperire a suprafeţei cu reactantul A_i, presupunînd că acesta se găseşte în strat adsorbit ideal, adică sînt respectate condiţiile langmuiriene de omogenitate a suprafeţei şi de lipsă a interacţiilor laterale între moleculele adsorbite, p_{B_j} — presiunea parţială a reactantului B_j, θ_0 — fracţiunea liberă a suprafeţei, iar s— numărul de centri superficiali ocupaţi de complexul activat. Dacă $s = \Sigma_i \nu_i$ din (121) se obţine:

$$v_r = k\Pi_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \pi_j p_{B_j}^{\gamma_j} \qquad (122)$$

ecuaţia de viteză caracteristică mecanismului Eley-Rideal (de exemplu etapa limitativă a oxidării etilenei pe catalizator de cupru reprezentată de interacţia dintre oxigenul chemosorbit şi etilena neadsorbită). Dacă în (122) $\gamma_j = 0$ se obţine o ecuaţie de viteză şi mai simplă,

$$v_r = k\Pi_i \theta_{A_i}^{\nu_i} \qquad (123)$$

caracteristică mecanismului Langmuir-Hinshelwood (de exemplu hidrogenarea etilenei pe cupru la temperaturi joase). Dacă se consideră că reactanţii reacţionează în strat adsorbant real, adică suprafaţa nu este omogenă şi există interacţii laterale, atunci pentru $s = \Sigma_i \nu_i$, $\gamma_j = 0$ se obţine ecuaţia:

$$v_r = k\Pi_i p_{A_i}^{\alpha_i} \qquad (124)$$

în care exponenţii constanţi α_i joacă rolul unor ordine parţiale de reacţie. Un exemplu de ecuaţie cinetică obţinută prin considerarea stratului adsorbant real este ecuaţia Temkin-Pîjev dedusă pentru sinteza mecanismului. Regularităţile prezentate sînt valabile numai dacă reacţia catalitică este determinantă de viteză (regim cinetic). Catalizatorii solizi sînt corpuri caracterizate printr-o structură poroasă şi valori mari ale suprafeţei specifice. În asemenea condiţii există posibilitatea ca reacţia chimică să se desfăşoare relativ repede în raport cu difuzia în pori şi fenomenul se desfăşoară în regimul difuzional intern. Pentru reacţii catalitice foarte rapide, viteza de reacţie este limitată de viteza de difuzie a reactanţilor către suprafaţa externă a catalizatorului şi fenomenul se desfăşoară în regimul de difuzie externă.

Cinetica fotochimică se ocupă de măsurarea vitezelor cu care decurg reacţiile chimice sub acţiunea cuantelor de lumină din domeniul vizibil şi ultraviolet. Aceste radiaţii au energii comparabile cu energiile legăturilor chimice din moleculă, de aceea absorbţia lor se face selectiv. O reacţie fotochimică este declanşată în concordanţă cu legile fotochimiei:
— numai radiaţiile absorbite de sistemul reactant conduc la transformări chimice (Grotthus-Draper);
— fiecare cuantă de lumină produce excitarea electronică a unei singure molecule (Stark-Einstein).

Excitarea moleculei se face în acord cu principiul Franck-Condon; tranziţia electronului este atît de rapidă (10^{-15}s) în comparaţie cu mişcarea nucleelor (10^{-12}s), încît în timpul acestei tranziţii nucleele nu îşi modifică sensibil poziţiile lor relative sau energiile lor cinetice.

Molecula excitată posedînd un surplus de energie, $\varepsilon = h\nu$ (energia cuantei absorbite) este nestabilă, astfel că imediat după absorbţie au loc procese de stabilizare prin reacţii chimice şi/sau prin procese de dezactivare fizică. Această suită de etape începînd cu absorbţia fotonului şi terminînd cu transformarea chimică a moleculei sau dezactivarea ei într-o stare nereactivă constituie *procesul primar*. Eficienţa procesului fotochimic sau fotofizic primar este definită prin randamentul cuantic primar φ_p:

$$\varphi_p = \frac{\text{numărul de molecule transformate}}{\text{numărul de fotoni absorbiţi de molecule}} = 1$$

numere ce se referă la unitatea de volum şi la unitatea de timp. Moleculele nestabile sau speciile radicalice ce apar într-o astfel de transformare fotochimică sînt însă imediat implicate în reacţii termice secundare. De aceea randamentul cuantic măsurat experimental este un randament total Φ_i (procesul primar + reacţiile secundare), cu valori supraunitare proprii reacţiilor în lanţ sau subunitare — proprii efectului de cuşcă sau reacţiilor inverse. Valoarea lui Φ_i dă primele

indicații privind mecanismul proceselor care au loc. Determinarea randamentului cuantic total necesită măsurarea variației de concentrație în raport cu unul din reactanți (sau produși) și numărul de fotoni absorbiți de reactant. Acest număr rezultă din raportul $E_{abs}/h\nu$, ceea ce reclamă folosirea, la excitare, a radiațiilor monocromatice, de energie $h\nu$ cunoscută. Energia absorbită E_{abs} poate fi măsurată direct printr-o metodă fizică, folosind un detector de radiații. Dar randamentul cuantic total mai poate fi determinat și printr-o metodă chimică, metoda actinometrului chimic, fără a se mai recurge la măsurători absolute de energie luminoasă. Se folosește, în acest scop, îndeosebi actinometrul cu ferioxalat de potasiu și cel cu oxalat de uranil, ale căror randamente cuantice au valori cunoscute și servesc la evaluarea intensității de lumină absorbită I_{abs}. Randamentul cuantic al unei reacții fotochimice este legat de viteza reacției prin relația :

$$\varphi_i = \frac{\frac{dc_i}{dt}}{I_{abs}/V_R} \tag{125}$$

în care: V_R este volumul vasului de reacție exprimat în cm^3, concentrația în mol/cm^3, iar I_{abs} intensitatea luminii, în einsteini, absorbiți în unitatea de timp și unitatea de volum (1 Einstein = $Nh\nu$) și variază deci cu lungimea de undă incidentă. În lumina celor arătate, o reacție simplă monomoleculară decurge astfel :

$$D \xrightarrow{I_{abs}} D^* \quad \text{(excitarea)} \tag{126}$$

$$D^* \xrightarrow{k_1} Pr \quad \text{(reacția)} \tag{127}$$

$$D^* \xrightarrow{k_d} D \quad \text{(dezactivarea)} \tag{128}$$

Aplicînd aproximația stării staționare moleculelor excitate, rezultă :

$$I_{abs} = (k_1 + k_2)[D^*] \tag{129}$$

care conduce la :

$$\varphi_1 = \frac{k_1[D^*]}{I_{abs}} = \frac{k_1[D^*]}{(k_1 + k_d)\,D^*} = \frac{k_1}{k_1 + k_d} \tag{130}$$

Dacă starea excitată D* conduce la n procese primare de dezactivare, atunci randamentul cuantic în raport cu un anumit proces a este dat de :

$$\Phi_a = \frac{k_a}{\sum\limits_n k_n} \tag{131}$$

Dar $1/\sum\limits_n k_n = \tau$ este viața reală a moleculei excitate D*, astfel că :

$$\Phi_a = k_a \tau \tag{131'}$$

Evident, dacă sistemul este mult mai complex, în sensul că reacția a nu derivă direct din absorbție ci dintr-o stare i care este atinsă în urma unei succesiuni de stări excitate secundare j, atunci expresia (131') devine :

$$\Phi_a = k_{i,a}\,\tau_i \prod_j k_j \tau_j \tag{131''}$$

în care $\prod\limits_j k_j\tau_j$ reprezintă fracția de molecule excitate care ating starea reactivă. Rezultă nemijlocit necesitatea determinării lui τ pentru cel puțin o stare excitată. Dacă o stare excitată i este dezactivată prin n procese de ordinul I sau pseudo-ordinul I (reacții chimice și/sau dezactivări fizice) *timpul de viață real* al ei este :

$$\tau_i = \frac{1}{\sum\limits_n k_{i,n}} \tag{132}$$

numitorul fiind suma constantelor de viteză a celor n procese de dezactivare; el poate fi determinat experimental, urmărindu-se cinetica atenuării unei mărimi proporționale cu numărul de molecule care populează starea excitată i, de exemplu prin metoda fotolizei fulger. Dacă procesul a este unul din cele n procese care dezactivează starea excitată i, se poate defini un *timp de viață inerent* acestui proces particular :

$$\tau_{i,a} = \frac{1}{\sum\limits_n k_{i,a}} \tag{132'}$$

în care: $k_{i,a}$ este constanta de viteză de ordinul I sau pseudo-ordinul I a procesului a. Timpul de viață inerent sau timpul de viață radiativă (notate adesea τ_0) reprezintă timpul de viață pe care l-ar fi avut starea excitată dacă procesul a ar fi fost unicul mod de dezactivare al acestei stări. Relația care leagă cele două timpuri de viață rezultă din combinarea ecuației (131'') cu (132') :

$$\tau_i = \frac{\Phi_a \tau_{i,a}}{\prod\limits_j k_j \tau_j} \tag{132''}$$

Cum $\prod k_j\tau_j = 1$, cînd starea excitată i este realizată direct prin absorbție sau cînd conversia stării excitate către starea i are loc cu o eficiență egală cu unitatea, ecuația (132'') devine :

$$\tau_i = \Phi_a \tau_{i,a} \tag{133}$$

Dezactivările stării excitate decurg prin reacții chimice sau procese fizice. Acestea din urmă pot avea loc în două moduri : prin procese monomoleculare, radiative (însoțite cu emisie de lumină) și procese neradiative monomoleculare, cu degajare de căldură, sau bimoleculare, prin ciocniri cu o altă substanță prezentă în sistem. Procesele neradiative contribuie la slăbirea sau chiar stingerea intensității de lumină emisă de specia excitată în starea i. Aceasta poate fi o stare excitată de singlet S_1 ce emite fluorescență, sau o stare excitată de triplet T_1 care emite fosforescență. Procesele neradiative competitive cu emisia de luminiscență sînt următoarele :
— tranziția între stări de aceeași multiplicitate, denumită conversie internă, IC *(internal conversion)* ;
— tranziția între stări de multiplicitate diferită, ISC, încrucișarea de stări *(intersystem crossing)*. Procesele de dezactivare monomoleculară sînt sumarizate în figura 4.

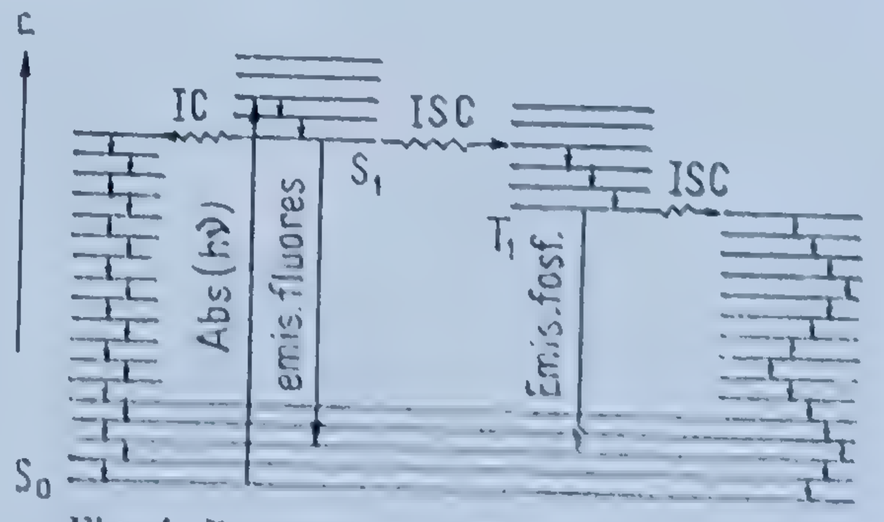


Fig. 4. Procese fotofizice intramoleculare.

Metoda fotolizei fulger (de microsecundă sau nanosecundă) permite determinarea constantelor de viteză a acestor procese foarte rapide de dezactivare monomoleculară (și deci și a

timpului de viaţă real), ca şi de dezactivare bimoleculară denumită proces de stingere. Procesele bimoleculare de stingere cele mai frecvente sînt cele cu transfer de energie prin ciocnire (de schimb), dar pot fi şi de rezonanţă:

$$D^* + A \xrightarrow{k_s} D + A^* \qquad (134)$$

Tratarea cinetică a proceselor (126)—(128), în care (127) se înlocuieşte cu (132'), iar pentru (128) se iau în considerare ambele moduri de dezactivare (radiativă şi neradiativă), conduce la ecuaţia Stern-Volmer:

$$\frac{I_0}{(I)_A} = 1 + k_s \tau_{D^*}[A] \qquad (135)$$

în care: $(I)_A$ este intensitatea radiaţiei emise de D* în prezenţa acceptorului de energie A, iar I_0 în absenţa acestuia. Din reprezentarea grafică liniară a ecuaţiei (135) rezultă din pantă valoarea constantei de viteză k_s, a procesului cu transfer de energie, dacă se cunoaşte valoarea timpului de viaţă a moleculei excitată D*. Compararea valorii constantei de viteză k_s cu cea calculată din ecuaţia (43) pentru procesele controlate de difuzie permite diagnosticarea tipului de transfer de energie care a avut loc. Cînd stingerea bimoleculară este chimică (de exemplu proces cu transfer de electron) ea este verificată de asemenea de o ecuaţie de tip Stern-Volmer. Din procesul (134) apare în sistem molecula excitată A*, care la rîndul ei poate suferi o transformare chimică monomoleculară sau bimoleculară, dacă în sistem mai există încă o specie C cu care să reacţioneze. O astfel de reacţie chimică ce nu a decurs direct prin absorbţia radiaţiilor de către molecula A, ci prin intermediul unei alte specii absorbante (molecula D) poartă denumirea de reacţie fotosensibilizată, iar D — de fotosensibilizator. Viteza unei reacţii fotochimice simple ce decurge într-un sistem care îndeplineşte o serie de condiţii amplificatoare (absoarbe un singur component, randamentul cuantic independent de lungimea de undă incidentă, asigurarea unei agitări continue a sistemului etc.) este:

$$-\frac{d[D]}{dt} = \varphi_D; \quad I_{abs} = \varphi_D I_0(1 - e^{-A_\lambda}) \qquad (136)$$

unde prin A s-a notat absorbanţa componentului D. Ea conduce la următoarea reprezentare grafică, care arată că la începutul reacţiei pînă la timpul t_1, în domeniul valorilor

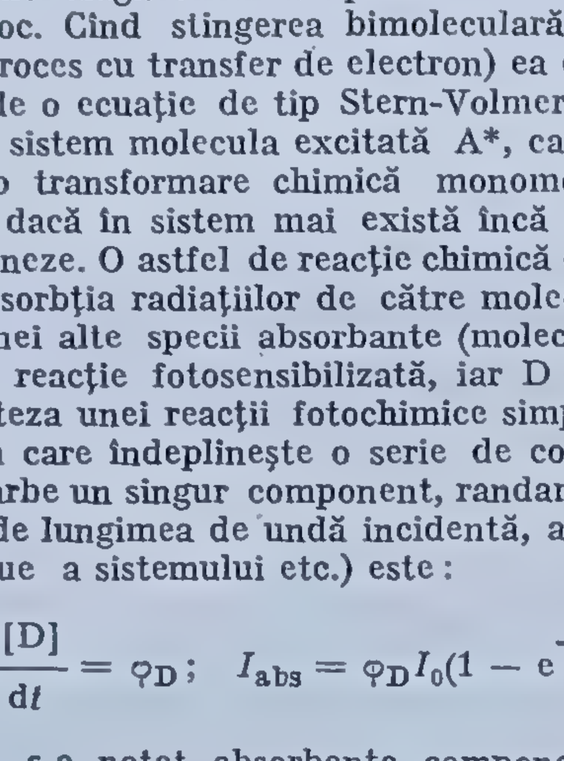


Fig. 5. Mersul unei reacţii fotochimice.

mari ale absorbanţei, reacţia decurge cu o cinetică de ordinul zero, în timp ce, către sfîrşitul reacţiei, peste timpul t_2, cînd absorbanţele au valori foarte mici, cinetica este de ordinul I în raport cu componentul care se urmăreşte. Evident, pe intervalul intermediar, ordinul de reacţie este între 0 şi 1. Randamentul cuantic de reacţie φ_t din ecuaţia (125) este integrabil pentru un interval de timp:

$$\Phi_t = \frac{\int_{c_0}^{c_t} dc_t}{\int_0^t I_{abs}\, dt} = \frac{c_t - c_0}{Q_{abs}} \qquad (137)$$

Numai în cazul reacţiilor fotochimice simple valorile randamentului cuantic diferenţial şi integral coincid. Astfel este cazul unei reacţii de izomerizare ireversibilă: $A^* \xrightarrow{h\nu} B$, cînd molecula A* excitată în stare de singlet se transformă în izomerul B. Viteza de reacţie este:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_r \cdot I_{abs}}{k_f + k_d + k_s} \qquad (138)$$

iar

$$\varphi_A = \Phi_A = \frac{k_r}{k_f + k_d + k_r} \leqslant 1 \qquad (139)$$

În schimb, în cazul unei reacţii fotosensibilizate care conduce la un produs P, a cărui viteză este:

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_s[A]k_r[C]I_{abs}}{(k_d^D + k_s[A])(k_d^A + k_r[C])} \qquad (140)$$

$$\varphi^P = \Phi^P = \frac{k_s[A]k_r[C]}{(k_d^D + k_s[A])(k_d^A + k_r[C])} \leqslant 1 \qquad (141)$$

randamentul cuantic depinzînd de concentraţia ambilor componenţi A şi C. Randamentul cuantic diferenţial este egal cu cel integral numai cînd A şi C se găsesc în concentraţii foarte mari şi este practic atinsă valoarea limită 1:

$$\varphi = \Phi^P = 1$$

Reacţiile fotochimice sînt în genere cam de aceleaşi tipuri ca şi reacţiile termice, de exemplu: fotoizomerizare, fotoadiţie, fotosubstituţie, fotoliză, fotoreducere, fotooxidare, fotosinteză, fotopolimerizare etc. O categorie interesantă de reacţii este cea a reacţiilor fotocromice, reacţii reversibile, caracterizate prin schema:

$$A \underset{\Delta T}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B \qquad (142)$$

Unele din acestea funcţionează un număr foarte mare de cicluri lumină-întuneric, fără a se degrada, de aceea li se prevăd, în viitor, printre alte aplicaţii şi cele legate de stocarea energiei solare. Tot în conexiune cu această din urmă problemă s-au dovedit deosebit de utile reacţiile fotosensibilizate cu transfer de electron şi transfer de energie. De altfel aceste procese stau şi la baza fotosintezei naturale care are loc în plantele verzi, clorofila fiind fotosensibilizatorul. Este de amintit o categorie specială, *reacţiile în flacără*, care prezintă o comportare inversă reacţiilor fotochimice. În acest din urmă caz, specia de molecule care absoarbe o anumită radiaţie trecînd dintr-o stare excitată devine reactivă şi poate suferi transformări chimice. La reacţiile în flacără însă, o reacţie chimică este generatoarea de molecule excitate, capabile să emită luminiscenţă. De exemplu:

$$CO + O \rightarrow CO_2^* + h\nu \qquad (143)$$

Emisia mai poate proveni şi dintr-o comportare inversă unei reacţii fotosensibilizate, ca de exemplu:

$$H + H + Na \rightarrow H_2 + Na^* \rightarrow H_2 + Na + h\nu \qquad (144)$$

cînd într-o ciocnire triplă apare atomul de Na excitat, capabil să emită radiaţia galbenă caracteristică. Procesul privit invers ar indica transferul de energie de pe atomul de sodiu excitat în urma absorbţiei, pe molecula de H_2 care disociază. Caracteristic reacţiilor în flacără este că puterea de emisie a speciilor excitate este mult mai mare decît cea corespunzătoare legii lui Kirchoff, ceea ce denotă că ele se găsesc într-o concentraţie superioară celei de echilibru. Radiaţiile emise în acest caz sînt denumite radiaţii de chemiluminiscenţă şi se deosebesc de radiaţiile termice emise de speciile care se găsesc în concentraţia de echilibru termic pentru temperatura respectivă. Cele mai multe reacţii studiate în care se emit radiaţii de chemiluminiscenţă au loc în fază gaz.

Cinetica radiochimică studiază transformările chimice produse prin absorbţia radiaţiilor ionizante, de mare energie, în substanţe. Radiaţiile ionizante cuprind radiaţiile corpusculare (electroni, protoni, deuteroni, particule alfa, ioni, fragmente de fisiune) şi radiaţiile electromagnetice penetrante (radiaţii gamma şi X). Deoarece prin absorbţia acestor radiaţii în substanţe, procesul predominant de interacţie este ionizarea moleculelor (energia de ionizare este de aproximativ 10 eV) se utilizează frecvent denumirea de radiaţie ionizantă. Mult folosită este şi denumirea de radiaţie de mare energie, pentru că energiile fluxurilor de radiaţii ionizante obţinute de la diferite surse (izotopi α-, β-, γ-radioactivi, acceleratori de particule, reactori nucleari, instalaţii de radiaţii X) sînt cu multe ordine de mărime (10^3—10^6) mai mari decît energia de ionizare. De exemplu: $E_\alpha(^{210}Po) = 5{,}3$ MeV; $E_\beta^{max}(^3H) = 18$ keV; $E_\beta^{max}(^{32}P) = 1{,}71$ MeV; $E_\gamma(^{60}Co) = 1{,}17$ şi 1,33 MeV. Prin absorbţia radiaţiilor ionizante, cu energii cuprinse în domeniul 1 keV—5 MeV, are loc predominant procesul de ciocnire neelastică ionizantă dintre radiaţie şi un electron din moleculă, în urma căruia se produce un transfer de energie. Mărimea energiei transferate, mecanismul procesului de interacţie şi secţiunea eficace de interacţie depind puternic de natura şi energia radiaţiei ionizante. Energia transferată în procesul de ciocnire, pe unitatea de distanţă străbătută $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ion}$ calculată de Bohr-Bethe, este dată de relaţia:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ion} = \frac{4\pi z^2 e^4}{m \cdot V^2} = n_a \cdot Z \cdot \ln \frac{2mV^2}{\bar{I}\left(1 + \frac{m}{M}\right)} \text{ (eV/Å)} \qquad (145)$$

în care n_a este numărul de atomi într-un cm³ al elementului cu numărul de ordine Z, $\bar{I}$ reprezintă potenţialul mediu de ionizare şi m este masa electronului. Influenţa radiaţiei incidente se manifestă prin viteza particulei V, sarcina electrică z şi masa M. Ecuaţia (145) exprimă transferul liniar de energie LET *(Linear Energy Transfer)*, care este o mărime caracteristică fiecărui tip de radiaţie ionizantă. Pentru viteze nerelativiste, este predominantă dependenţa $-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ion} = f\left(\frac{1}{V^2}\right)$, ceea ce înseamnă că transferul liniar de energie este invers proporţional cu energia particulei incidente şi deci densitatea de ionizare (perechi de ioni/cm) scade cu creşterea energiei radiaţiei. Deoarece densitatea de ionizare determină concentraţia produşilor tranzienţi de radioliză, rezultă că valoarea LET-ului influenţează asupra cineticii şi mecanismului reacţiilor radiochimice, fapt care este bine verificat experimental (pentru $\alpha - {}^{210}Po$ LET $\simeq 8$ eV/Å; pentru $\gamma - {}^{60}Co$ LET $\simeq 0{,}02$ eV/Å). Pentru molecule, transferul liniar de energie se calculează în funcţie de valorile LET ale atomilor constituenţi, după regula aditivităţii. La iradiere cu radiaţii corpusculare (radiaţii α) prin interacţie rapidă cu o moleculă M, are loc ionizarea acesteia şi expulzarea unui electron, numit electron secundar e_s^-:

$$\alpha_0 + M \xrightarrow[10^{-16}s]{\sigma} \alpha_1 + M^+ + e_s^- \qquad (146)$$

Energia cinetică a particulei incidente α_0 este transferată electronului secundar e_s^-, conform ecuaţiei (145), într-o anumită proporţie, iar restul rămîne particulei α_1 lente, emergente. La rîndul său, electronul secundar ionizează moleculele M prin procesul (146). Radiaţiile electromagnetice penetrante γ şi X interacţionează cu moleculele prin trei mecanisme (efectul fotoelectric, efectul Compton, generarea de pereche $e^- - e^+$), cu valori ale secţiunilor eficace dependente de lungimea de undă a fotonilor şi numărul de ordine Z al moleculei (calculat după ecuaţii specifice, în funcţie de mărimile Z ale atomilor constituenţi). În urma acestor trei procese rezultă electroni secundari, cu energii suficient de mari, care produc ionizare într-o măsură apreciabilă, prin procesul (146). Secţiunea eficace de ionizare σ a procesului (146) ia mărimi finite pentru o valoare a energiei particulei incidente ce depăşeşte energia de ionizare a moleculei, creşte pînă atinge o valoare maximă, după care scade continuu şi monoton cu creşterea energiei. Din această cauză, procesul fizic de interacţie, care iniţiază transformările chimice, are un caracter neselectiv. Aceasta înseamnă că la iradierea unei substanţe, transformarea chimică se produce cu un randament diferit pentru întreg domeniul de energie în care se respectă ecuaţia Bohr-Bethe. De asemenea, produşii de radioliză, a căror concentraţie creşte cu timpul de iradiere, sînt supuşi, la rîndul lor, acţiunii radiaţiilor ionizante, fapt ce complică mecanismul de reacţie. Electronii secundari e_s^-, care au energii mai mici decît energia de ionizare, produc excitarea moleculelor prin ciocnire neelastică:

$$e_s^- + M \rightarrow M^* \qquad (147)$$

Speciile tranziente M^+, M^* şi e_s, cu un conţinut ridicat de energie, rezultate din procesele (146) şi (147) — considerate ca procese radiochimice primare — după un timp foarte scurt (10^{-18}—10^{-15}s) de la procesul fizic de interacţie radiaţie ionizantă—substanţă, participă la numeroase reacţii chimice rapide, din care rezultă alţi tranzienţi ca: radicali liberi, electroni solvataţi, electroni trapaţi ş.a. Procesul global care are loc la iradierea unei molecule se poate reprezenta, deci, în modul următor:

$$M \rightsquigarrow M^+, M^*, M, e_s \text{ (liber, solvatat, trapat)} \qquad (148)$$

unde semnul $\rightsquigarrow$ indică o reacţie chimică sub acţiunea radiaţiilor ionizante. Formarea speciilor tranziente [(ioni, molecule excitate, radicali liberi, electroni secundari (liberi, solvataţi şi trapaţi)] şi reactivitatea acestora este puternic dependentă de structura chimică a moleculei iradiate şi de starea de agregare. Identificarea acestora prin metode chimice ingenios elaborate şi metode fizico-chimice specifice de mare sensibilitate, precum şi cercetarea reacţiilor chimice la care participă, din care s-au determinat valorile constantelor absolute de viteză şi s-au elaborat mecanisme de reacţie, au oferit un material bogat, teoretic şi experimental, a cărei interpretare a lărgit cunoştinţele actuale asupra structurii şi reactivităţii

substanțelor anorganice, organice și de interes biologic. Printr-o secvență complexă de reacții ale speciilor tranziente denumită ca proces radiochimic secundar — se formează produșii finali de radioliză, care în cele mai multe cazuri sînt în număr mare și au valori diferite ale randamentelor de formare. În funcție de anumite condiții specifice de iradiere ca: doza debit, temperatura, starea de agregare, polaritatea mediului, procesul de radioliză se poate desfășura predominant după un mecanism ionic, radicalic sau combinat. Cinetica unui proces de radioliză se studiază cantitativ cu ajutorul randamentului radiochimic experimental (energetic) $G(\pm P)$ de formare (descompunere) a unui produs P, care exprimă numărul de molecule transformate prin absorbția unei energii de 100 eV și se calculează după formula:

$$G(P) = \frac{C_P \cdot N \cdot 100}{I_D \cdot t} \text{ (molecule/100 eV)} \qquad (149)$$

unde C_P este concentrația produsului P, format prin iradierea într-un timp t, și I_D este doza debit (eV/s). Se poate observa că produsul $G(P) \cdot I_D$ reprezintă viteza procesului de radioliză și deci valoarea lui G exprimă stabilitatea unei substanțe față de iradiere. Pentru cele mai multe reacții, valorile G sînt mai mici de 10 molecule/100 eV, iar pentru reacțiile în lanț, G este de ordinul 10^3. Valorile $G(P)$ de cîteva unități se pot interpreta teoretic în funcție de mărimea energiei medii necesară pentru formarea unei perechi de ioni, $W \simeq 33$ eV, calculată teoretic și determinată experimental pentru unele sisteme. Pentru o reacție radiolitică ce se desfășoară printr-un mecanism ionic (în gaze) se pot justifica valorile $G(P) \simeq 3$. Valorile mai mari ale randamentelor sugerează participarea moleculelor excitate la reacție. Randamentele cu care se formează produșii tranzienți în etapele timpurii ale procesului de radioliză se numesc randamente primare și se notează G_R (R fiind un produs tranzient). Din studiul variației randamentelor radiochimice experimentale $G(P)$ ale produșilor de radioliză cu o serie de parametri ca: natura radiației, doza debit, doza de radiație, concentrația (presiunea) reactanților, prezența sau absența oxigenului, *p*H-ul soluției, prezența substanțelor captoare de specii tranziente, prezența gazelor inerte (în radioliza gazelor), temperatura s-au obținut numeroase informații asupra mecanismului de radioliză, cu precizarea rolului diferitelor specii tranziente, care au permis determinarea constantelor relative sau absolute de viteză ale reacțiilor acestora cu substanțele anorganice și organice. Cinetica fenomenologică a procesului se studiază convenabil, urmărind variația randamentului radiochimic cu doza de iradiere $G(P) = f(D)$, care se poate desfășura după o lege cinetică de ordinul zero, unu, doi sau de formă complexă. Prezența oxigenului influențează asupra mecanismului de radioliză, prin faptul că în foarte multe cazuri reacționează rapid cu speciile tranziente, schimbînd reactivitatea acestora. Așa de exemplu în radioliza apei și a soluțiilor apoase speciile tranziente reducătoare, atomul de hidrogen H și electronul hidratat e^-_{aq} reacționează rapid cu oxigenul, formînd $H\dot{O}_2$ sau O_2^- ($H + O_2 \rightarrow H\dot{O}_2$; $e^-_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$), care au acțiune oxidantă sau reducătoare în funcție de natura reactantului. Cu radicalii liberi R rezultați din radioliza celor mai multe substanțe organice, oxigenul reacționează rapid, formînd radicali peroxidici $R\dot{O}_2$, care schimbă apreciabil mecanismul de reacție. *p*H-ul soluției apoase influențează în mod specific, determinînd, în unele cazuri, forma chimică a speciei tranziente. Este bine cunoscut echilibrul:

$$e^-_{aq} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2^+$$

care determină ca, în mediu neutru, specia reducătoare predominantă să fie electronul hidratat, iar în mediu acid, să fie prezent numai atomul de hidrogen; în mediu puternic acid este prezent ionul H_2^+ care are slabă acțiune oxidantă. În mediu alcalin radicalul liber OH este convertit prin reacția:

$$OH + OH^- \xrightarrow{pK=11,9} O^- + H_2O$$

în ionul O^-, cu o acțiune oxidantă mult mai slabă decît a radicalului liber OH. Pe de altă parte, OH nu reacționează cu O_2, în timp ce O^- reacționează, formînd specia O_3^-, care are proprietăți oxidante.

Studiul cinetic al reacțiilor concurente ale speciilor tranziente: radicali liberi [OH, H termic și excitat *(hot)* în soluții apoase și lichide organice], molecule excitate, electronul hidratat e^-_{aq} în soluții apoase și electronul solvatat e^-_{solv} în alte lichide polare, a permis determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor acestora cu numeroase substanțe. Dacă într-o soluție apoasă iradiată radicalul liber OH reacționează cu două substanțe A și B în concentrație mică (cînd este valabilă teoria acțiunii indirecte a radiațiilor):

$$OH + A \xrightarrow{k_A} P_A \qquad (150)$$

$$OH + B \xrightarrow{k_B} P_B \qquad (151)$$

viteza de dispariție a solviților A și B este:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A[OH] \cdot [A] \qquad (152)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[OH] \cdot [B] \qquad (153)$$

unde k_A și k_B sînt constantele de viteză ale reacțiilor (150) și (151). Viteza totală de dispariție a radicalilor OH este:

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_A[OH] \cdot [A] + k_B[OH] \cdot [B] \qquad (154)$$

Probabilitățile de reacție W_A și W_B ale moleculelor A și B cu radicalii OH sînt:

$$W_A = \frac{k_A[A]}{k_A[A] + k_B[B]} \qquad (155)$$

$$W_B = \frac{k_B \cdot [B]}{k_A[A] \cdot + k_B[B]} \qquad (156)$$

și randamentele radiochimice $G(-A)$ și $G(-B)$ sînt date de relațiile: $G(-A) = G_{OH} \cdot W_A$; $G(-B) = G_{OH} \cdot W_B$, unde G_{OH} este randamentul primar de formare a radicalului OH în radioliza apei. Considerînd reacția (150) randamentul $G(-A)$, determinat experimental, este dat de relația:

$$G(-A) = G_{OH} \cdot \frac{k_A[A]}{k_A[A] + k_B[B]} \qquad (157)$$

sau:

$$\frac{1}{G(-A)} = \frac{1}{G_{OH}} \cdot \left(1 + \frac{k_B[B]}{k_A[A]}\right) \qquad (158)$$

Determinînd pe $G(-A)$ la diferite rapoarte $\frac{[B]}{[A]}$ din reprezentarea $\frac{1}{G(-A)} = f\left(\frac{[B]}{[A]}\right)$ se obține o dreaptă a cărei pantă este $\frac{1}{G(OH)} \cdot \frac{k_B}{k_A}$ și ordonata la origine $\frac{1}{G_{OH}}$.

Obținînd raportul $\frac{k_R}{k_A}$, cunoscînd pe k_A, se determină k_R.

Modelul de difuzie. Tratarea teoretică cuprinzătoare a mecanismului reacțiilor radiochimice care să explice formarea produșilor primari de radioliză, imediat după actul fizic de absorbție a energiei radiațiilor în substanță și secvența complexă de reacții la care aceștia participă pentru a forma produșii finali moleculari de radioliză, determinați experimental, este dificilă, datorită caracterului neselectiv al absorbției energiei și distribuției inițiale, puternic neomogene, ale tranzienților în mediul iradiat. Cinetica proceselor radiolitice în lichide consideră un model fizic de radioliză — modelul traiectoriei *(track)* — după care, la trecerea radiațiilor, produșii primari tranzienți se formează împrejurul traiectoriei particulei ionizante, cu o distribuție puternic neomogenă (gaussiană) în volume localizate *(spur)* de formă dependentă de valoarea LET a radiației. Conform modelului de difuzie, tratarea cinetică *(diffusion kinetics)* consideră că tranzienții participă la două procese concurente: a) difuzia în interiorul volumelor localizate și b) reacțiile de recombinare și reacțiile cu moleculele prezente în sistem. Dacă prin iradierea unei substanțe M se formează tranzientul R:

$$M \rightsquigarrow \dot{R} \tag{159}$$

acesta se recombină în volumul localizat:

$$R + R \xrightarrow{k_R} R_2 \tag{160}$$

sau reacționează cu un captor *(scavanger)* S, prezent în sistem:

$$R + S \xrightarrow{k_S} P \tag{161}$$

Variația în timp a concentrației locale a tranzientului C_R este dată de ecuația:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \nabla^2 C_R - k_R C_R^2 - k_S \cdot C_R \cdot C_S \tag{162}$$

unde D_R este coeficientul de difuzie a tranzientului R, iar k_R și k_S sînt constante de viteză. Stabilind condițiile inițiale (distribuția gaussiană), ecuația (162) se poate rezolva printr-o metodă de aproximație sau, riguros, cu ajutorul calculatorului. O ecuație similară se scrie și pentru soluții, cînd este prezent captorul S:

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S \nabla^2 C_S - k_S C_R \cdot C_S \tag{163}$$

În cazuri concrete, în funcție de numărul speciilor tranziente, se introduc mai multe ecuații de forma (162), tratarea fiind denumită modelul monoradicalic, biradicalic sau poliradicalic. Calculele teoretice s-au efectuat extins pentru radioliza apei și a soluțiilor apoase și mai puțin pentru radioliza lichidelor organice. Pentru radioliza apei și a soluțiilor apoase, teoria a aplicat un model realist — modelul tetraradicalic (considerînd tranzienții: H, e_{aq}, OH, H_3O^+) — calculînd:
a) variația numărului de radicali liberi care se recombină prin reacția (160) în spur, formînd produșii moleculari de radioliză a apei (H_2, H_2O_2) și care rămîn liberi în soluție (capabili de a reacționa cu captorul S) în intervalul de timp 10^{-11}—10^{-7} s. Rezultatele obținute sînt deosebit de utile în orientarea cercetărilor experimentale de cinetică radiochimică; b) variația randamentelor moleculare $G(H_2)$ și $G(H_2O_2)$ cu concentrația captorilor S (10^{-6}—10^{-1} M); c) variația randamentelor moleculare și radicalice de radioliză a apei și a randamentelor de transformare a unor solviți cu LET-ul radiației ionizante. Concordanța bună dintre valorile calculate și cele determinate experimental a demonstrat justețea modelului. Pentru identificarea speciilor tranziente și cercetarea reacțiilor acestora se folosesc mai multe metode experimentale: tehnica captorilor de produși tranzienți, radioliza în impuls, spectrometria de masă, spectrometria RES, radiotermoluminescența, lioluminescența și tehnica criochimică. Pentru captarea chimică a radicalilor liberi, a ionilor și a electronilor se utilizează anumite substanțe care trebuie să îndeplinească cîteva condiții: constantă de viteză mare pentru reacția de captare, selectivitate, stabilitate radiolitică, mecanism de captare simplu (din reacția de captare să rezulte produși cu reactivitate mică). Din analiza cinetică a procesului de radioliză a unei substanțe în prezența unui captor S, urmărind variația randamentului energetic de dispariție a captorului $G(-S)$ cu concentrația sa S, se poate determina, în anumite condiții, valoarea randamentului primar de formare a radicalilor liberi G_R, care indică radiosensibilitatea substanței. Dacă mecanismul de captare este simplu, $G_R \simeq G(-S)$. Pentru captarea radicalilor liberi se utilizează I_2, HI, $FeCl_3$, NO, $^{14}C_2H_4$ ș.a. și radicalii liberi stabili (α, α'-difenilpicrilhidrazilul și galvinoxylul). În studiile de radioliză a soluțiilor apoase, pentru captarea radicalilor liberi OH se folosesc ionii X^- (Br^-, I^-, SCN^-), cînd are loc reacția: $OH + X^- \rightarrow OH^- + X$; $X + X^- \rightarrow X_2^-$ sau captorul standard *p*-nitrozodimetilanilina. Un captor specific pentru atomul de hidrogen este anionul formiat, deuterat: $H + DCOO^- \rightarrow HD + CO_2$ și ca urmare $G(HD) = G_H$. Ionii pozitivi formați în radioliza lichidelor organice sînt captați eficient de substanțe cu mare capacitate de acceptare a protonului ca, de exemplu, amoniacul. Notînd cu RH molecula organică, ionul RH^+ format în procesul (146) este captat prin reacția: $RH^+ + ND_3 \rightarrow R + ND_3H^+$. Prin reacțiile ulterioare: $ND_3H^+ + e^- \rightarrow ND_2H + D$ și $D + RH \rightarrow HD + R$ se formează molecula monodeuterată HD. În radioliza ciclohexanului în prezență de ND_3, din variația $G(HD) = f[ND_3]$ și din egalitatea $G(HD) = G_{RH^+}$ s-a determinat randamentul radiochimic primar al ionilor moleculari. Rezultate interesante s-au obținut în captarea electronului liber sau solvatat. La iradierea lichidelor nepolare (ciclohexan), electronul liber, rezultat din procesul (146), este captat de substanțe cu mare afinitate pentru electron: N_2O($e^- + N_2O \rightarrow N_2 + O^-$) și compușii halogenați ($C_7H_{15}Cl + e^- \rightarrow Cl^- + \dot{C}_7H_{15}$). Se cunosc mai mulți captori selectivi pentru electronul hidratat e_{aq}^-, format în radioliza apei și a soluțiilor apoase, ca de exemplu: N_2O[$N_2O + e_{aq}^- \rightarrow N_2 + OH + OH^-$, pentru care $G(N_2) = G_{e_{aq}^-}$] și tetranitrometan [$C(NO_2)_4 + e_{aq}^- \rightarrow C(NO_2)_3^- + NO_2$; anionul $C(NO_2)_3^-$ absoarbe la 3 500 Å, cu $k = 1{,}40 \cdot 10^4$ l · mol^{-1} · s^{-1}]. Formarea moleculelor excitate în stare de triplet la iradierea compușilor aromatici în stare pură sau în soluție a fost dovedită prin izomeria *cis*→*trans* a olefinelor. La iradierea *cis*-stilbenului (*cis*-St) în benzen B, se produce excitarea benzenului în starea de triplet $B(T_1)$, $B \rightsquigarrow B(T_1)$, după care are loc transferul de energie $B(T_1) + cis\text{-St} \rightarrow B + St(T_1)$, urmat de izomerizare $St(T_1) \rightarrow trans\text{-St}$. Cinetica formării și a reacțiilor speciilor tranziente se urmărește direct prin radioliza în impuls, o metodă modernă de cercetare a proceselor elementare rapide. Sistemul de studiat (gaz, lichid, sólid) se iradiază cu un puls intens de radiații ionizante (electroni cu $E \simeq 1$—10 MeV și $l \simeq 0{,}1$—10 Å), cu o durată foarte scurtă, de 10^{-9}—10^{-11} s (comparabilă cu viața medie a tranzienților). La o energie de 10^2—10^3 Rad (1 — 10^3 Gy) pe puls se realizează o concentrație măsurabilă ($\sim 10^{-6}$ M) de produși tranzienți. După încetarea pulsului este aplicată o metodă rapidă de detecție: spectrofotometria de absorbție (ioni, radicali liberi), conductibilitatea electrică (ioni, electroni), spectrometria RES (radicali liberi), luminescența (molecule excitate) și polarografia. Mult utilizată este tehnica detecției optice, cu două variante: măsurarea absorbției optice a tranzientului în funcție de lungimea de undă (la un anumit timp după încetarea pulsului), cînd se obține spectrul de absorbție și variația absorbției la o lungime de undă dată în funcție de timp (în domeniul μs sau ms). Densitatea optică

se înregistrează automat cu osciloscopul. Tratarea matematică a oscilogramelor, cu considerarea ecuațiilor cinetice corespunzătoare, permite determinarea coeficienților de extincție ai tranzienților, a constantelor absolute de viteză și stabilirea mecanismului de reacție. Numeroase studii, efectuate asupra reacțiilor electronului hidratat cu peste 500 de substanțe anorganice și organice, au stabilit că este un puternic agent reducător ($E^\circ = 2{,}86$ V); cele mai multe reacții sînt rapide ($k \simeq 10^8 - 10^{10}$ l · mol^{-1} · s^{-1}), cu valori ale constantelor de viteză dependente de structura reactantului. Datele experimentale acumulate au oferit un material bogat pentru dezvoltarea teoriei reacțiilor de transfer de electron. Reacția elementară este captarea electronului hidratat la molecule S, cu formarea unui ion negativ S^-:

$$e^-_{aq} + S \xrightarrow{k_s} S^- \qquad (164)$$

$$S^- \rightarrow P + M \qquad (165)$$

$$S^- + X \rightarrow \text{Produși} \qquad (166)$$

care este relativ stabil (detectabil) sau se descompune rapid formînd un produs tranzient P ionic sau radicalic prin reacția (165). Tranzientul S^- poate reacționa cu moleculele X prezente în sistemul iradiat prin reacția (166) sau se recombină. Ca ioni moleculari S^- stabili formați prin reacția (164) s-au identificat O_2^-, CO_2^-, I_2^-. Ioni instabili ca: N_2O^- și $H_2O_2^-$ apar prin captarea e^-_{aq} la moleculele corespunzătoare. Reducerea cationilor bivalenți ai unor metale grele Me^{2+} conduce la formarea ionilor monovalenți tranzienți Me^+ ($e^-_{aq} + Me^{2+} \rightarrow Me^+$; $Me^+ = Co^+$, Mn^+, Zn^+) care sînt reducători. În reacția (164), pentru care viteza de reacție este:

$$-\frac{d[e^-_{aq}]}{dt} = k_s[e^-_{aq}] \cdot [S] \qquad (167)$$

dacă $[S] \gg [e_{aq}]$, electronul hidratat dispare după o lege cinetică pseudomonomoleculară, cu constanta de viteză $k = k_S \cdot [S]$ și timpul de înjumătățire $\tau_{1/2}$ (de ordinul microsecundelor):

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_S [S]} \qquad (168)$$

din care se poate calcula k_S:

$$k_S = \frac{0{,}693}{\tau_{1/2}[S]} \qquad (169)$$

determinînd din oscilogramă pe $\tau_{1/2}$, fără a fi necesară evaluarea concentrației e_{aq}. Prin punerea în evidență a rolului produșilor tranzienți, s-a putut clarifica mecanismul unor procese redox complexe. Așa, de exemplu, reducerea ionilor Ag^+ cu electronul hidratat ($e_{aq} + Ag^+ \rightarrow Ag^\circ$) la argint coloidal are loc prin intermediul tranzienților Ag_2^+, Ag_2, Ag_3^+; prin reacțiile de disproporționare ale acestora se formează ioni cu valențe superioare: Ag^{2+} și Ag^{3+} (figura 6). Reducerea radiolitică a nitrobenzenului la nitrozobenzen și hidroxifenilamină decurge după un mecanism complex, cu participarea multor produși intermediari. Secvența este inițiată de ionul $C_6H_5NO_2^-$, format prin reacția: $e^-_{aq} + C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2^-$, care este forma bazică a produsului $C_6H_5NO_2H$: $C_6H_5NO_2 + H^+ \underset{}{\overset{p_K=3{,}2}{\rightleftharpoons}} C_6H_5NO_2H$. Prin disproporționarea speciei $C_6H_5NO_2H$ rezultă $C_6H_5NO_2$ și compusul $C_6H_5N(OH)_2$, care prin deshidratare catalizată de ionii H^+ trece în C_6H_5NO. Hidroxifenilamina se formează prin reacțiile: $e^-_{aq} + C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NO^-$; $C_6H_5NO^- + H^+ \underset{}{\overset{p_K=11{,}7}{\rightleftharpoons}} C_6H_5NOH \xrightarrow{C_6H_5NOH} C_6H_5NO +$ $+ C_6H_5NHOH$. Schema completă este dată în figura 7

Electronul solvatat a fost pus în evidență în radioliza multor lichide organice polare; alcooli, cetone, eteri, amine ș.a. Din analiza spectrului de absorbție s-au determinat unele proprietăți: λ_{max}, coeficientul de extincție, tăria oscilatorului, randamentul radiochimic de formare. Din studiul cinetic

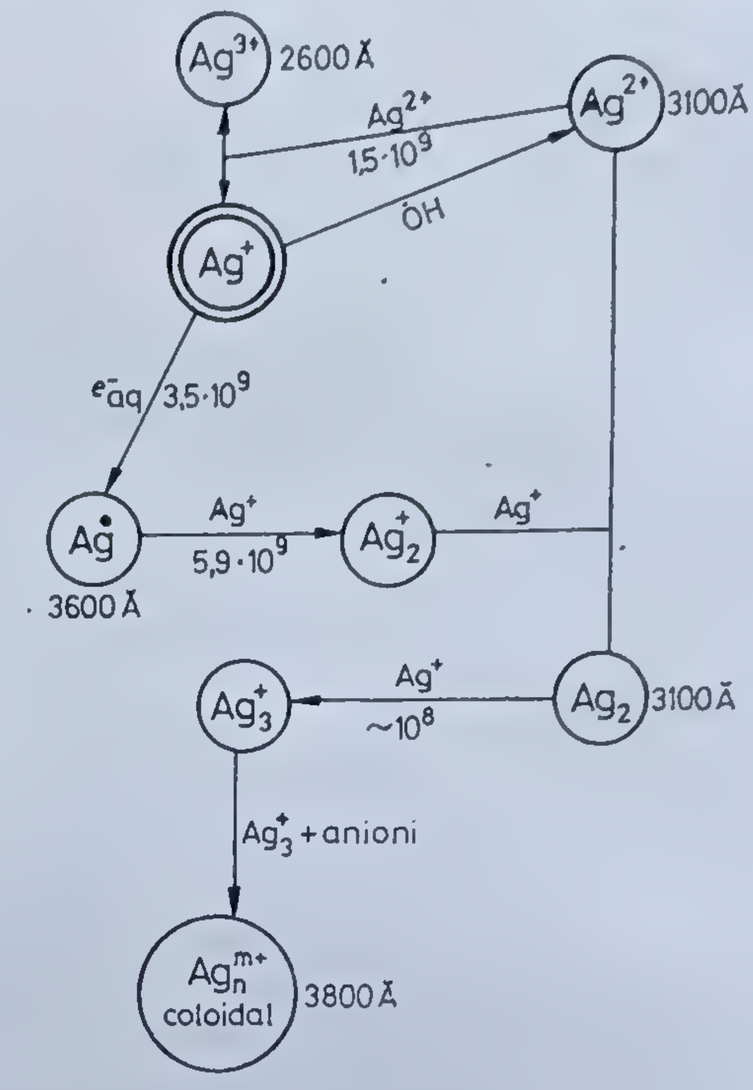


Fig. 6. Specii tranziente formate în reducerea radiolitică a ionilor Ag^+.

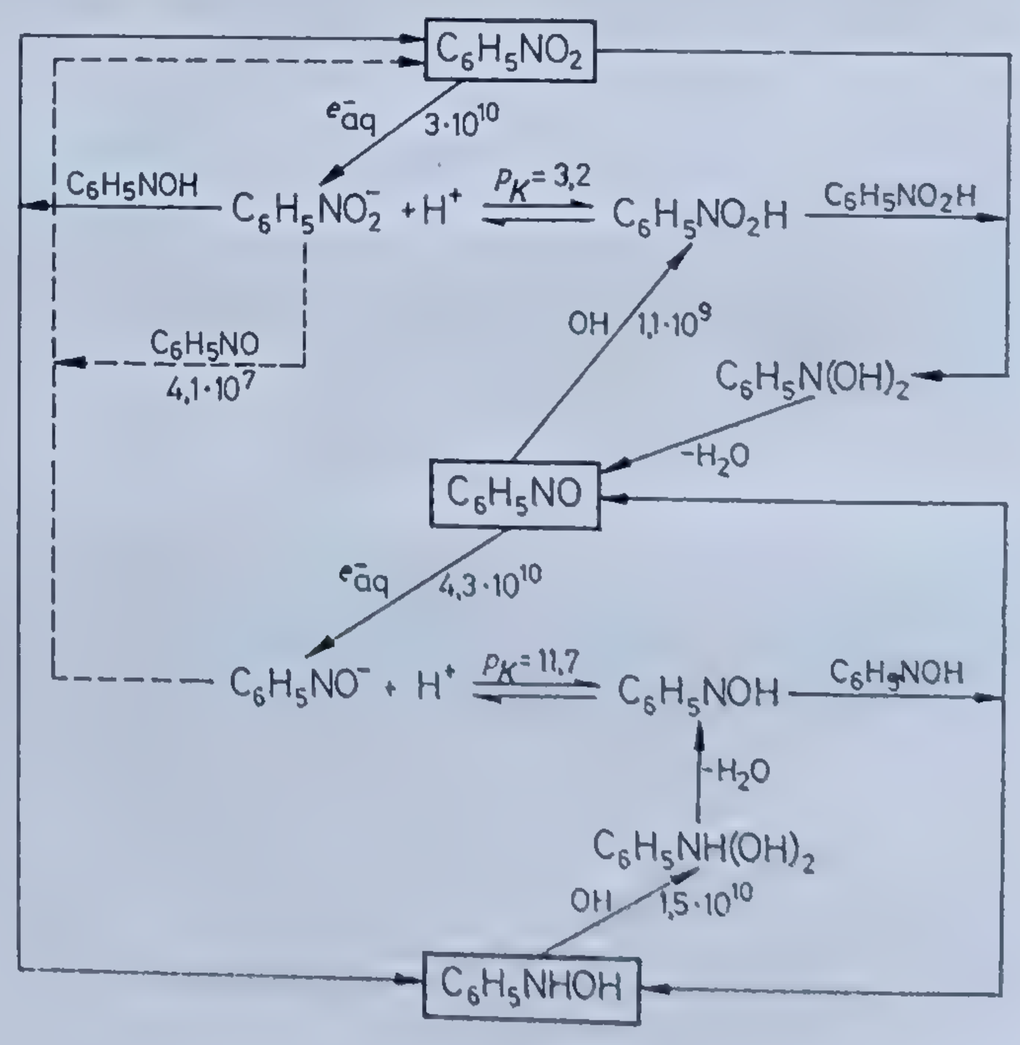


Fig. 7. Specii tranziente formate în reducerea radiolitică a nitrobenzenului.

al reacțiilor electronului solvatat e^-_{solv} cu solventul propriu și cu solviți anorganici și organici s-au determinat constantele de viteză și s-au obținut indicații asupra structurii electronului solvatat (raza cavității, nivelele de energie) și a mecanismelor

de reacție. Reacțiile electronului solvatat cu lichidele organice polare ($e^-_{solv} + CH_3OH \rightarrow CH_3O^- + H$) sînt mai rapide decît cu apa sau amoniacul lichid ($e^-_{aq} + H_2O \rightarrow OH^- + H$; $e^-_{NH_3} + NH_3 \rightarrow NH_2^- + H$). Electronii solvatați în alcooli reacționează rapid cu multe substanțe organice (acetonă, clorură de benzil, trifenilmetanol, benzonitril). Din reacțiile: $e^-_{solv} + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + Cl^-$; $e^-_{solv} + (C_6H_5)_3COH \rightarrow (C_6H_5)_3\dot{C} + OH^-$, s-au evidențiat radicalii liberi rezultați, prin spectrele de absorbție corespunzătoare. Din reacția: $e^-_{solv} + (C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_2CO^-$ în metanol, a fost înregistrat spectrul de absorbție al ionului radicalic $(C_6H_5)_2CO^-$ și a formei protonate, radicalul liber $(C_6H_5)_2\dot{C}OH$. Un interes deosebit prezintă cinetica formării și dispariției ionilor radicalici mononegativi aromatici, $Aren^-$ (difenil, antracen, terfenil, naftalen) în alcooli. Anionul aromatic format prin reacția: $e^-_{solv} + Aren \rightarrow Aren^-$ dispare prin două reacții de transfer de proton:

$$Aren^- + ROH_2^+ \xrightarrow{k_a} Aren\,\dot{H} + ROH \qquad (170)$$

$$Aren^- + ROH \xrightarrow{k_b} Aren\,\dot{H} + RO^- \qquad (171)$$

Raportul k_a/k_b este $\sim 10^6$ și depinde de caracterul protonic al solventului. Prin iradiere în impuls a sistemului etilendiamină + Na^+ în mediu neutru și bazic, s-a pus în evidență ionul negativ Na^-, presupus a se forma prin reacțiile:

$$e^-_{solv} + e^-_{solv} \underset{}{\overset{k=1{,}66\cdot10^9 M^{-1}\cdot s^{-1}}{\rightleftharpoons}} [e_2]^{2-} \qquad (172)$$

$$[e_2]^{2-} + Na^+ \rightarrow Na^- \qquad (173)$$

Valori foarte mari ale constantelor de viteză s-au înregistrat în hidrocarburi, ca urmare a mobilității foarte mari a electronului cvasiliber în acestea. Pentru reacțiile cu ionul molecular M^+ (*izo*-pentan, *n*-hexan, ciclohexan, *izo*-octan, metilciclohexan) rezultat din procesul (146), s-au determinat mărimi de ordinul 10^{14}—10^{15} $l\cdot mol^{-1}s^{-1}$. Cu unii solviți ca: O_2, N_2O, I_2, CCl_4, acetonă, difenil, reacționează cu constante de viteză de 10^{11}—10^{13} $l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$. Studiul cineticii radiolizei gazelor cu ajutorul spectrometriei de masă a stabilit rolul important al ionilor în mecanismul de reacție. Din corelarea cercetărilor de spectrometrie de masă pură (în care ionizarea se produce prin ciocnire cu electroni de energie bine determinată, la presiune mică, $\sim 10^{-6}$ torr, cu cele de spectrometrie de masă cuplată cu iradierea (în care ionizarea se produce sub acțiunea radiațiilor nucleare α, β, la presiune mare, $\sim 10^{-3}$—10^{-1} torr, s-au obținut date asupra formării ionilor și a reacțiilor chimice ale acestora. Este bine cunoscută funcția de ionizare [$\sigma_i = f(E)$, în care σ_i este secțiunea eficace de ionizare și E energia particulei ionizante] pentru multe molecule ionizante prin ciocnire electronică și ionică, concordanța dintre mărimile determinate experimental cu cele calculate teoretic fiind mulțumitoare. Se cunosc următoarele tipuri de reacții chimice ale ionilor gazoși:

— reacții de disociere (fragmentare):

$$M^+ \xrightarrow{k_d} F^+ + \dot{R} \qquad (174)$$

din care rezultă un ion fragmentar F^+ și un produs molecular sau radicalic $\dot{R}$; k_d este constanta de viteză;

— reacții ion-moleculă:

$$M^+ + P \xrightarrow{k_i} F^+ + Q \qquad (175)$$

în care M^+ este ionul primar, iar F^+ ionul secundar;

— reacții de recombinare:

$$M^+ + e^- \xrightarrow{k_r} M^* \qquad (176)$$

Dacă electronul este captat de o moleculă cu afinitate pentru electron, recombinarea se produce cu ionul negativ. În radioliza unui gaz M, ionul molecular M^+ rezultat din procesul (146) participă la reacțiile concurente (174)—(176), cu o preponderență dependentă de structura moleculei, presiune și doza debit. Datorită numărului mare de ioni și numeroaselor reacții la care aceștia participă, cinetica și mecanismul sînt complexe. Din studiile de spectrometrie de masă (utilizînd aparate adaptate pentru urmărirea reacțiilor ionilor gazoși) ale reacțiilor (174)—(176) s-au determinat constantele de viteză k_d, k_i și k_r și s-a stabilit mecanismul de reacție, evidențiindu-se formarea complexului activat ionic. Pentru precizarea rolului acestor reacții în radioliza gazelor s-au aplicat mai multe tehnici specifice de investigație: a) captarea chimică a electronilor liberi și a ionilor; așa, de exemplu, utilizînd captorii specifici de electroni, N_2O și SF_6, s-a determinat randamentul de electroni liberi $G(e^-)$, obținîndu-se indicații asupra mecanismului reacțiilor de recombinare ion-electron; b) adausul de gaze inerte în timpul radiolizei; datorită reactivității ionilor gazelor inerte, prin intermediul unor reacții ionice ale acestora, are loc inhibarea sau sensibilizarea procesului radiolitic; c) aplicarea unui cîmp electric în timpul radiolizei; d) radioliza în impuls. Fragmentarea unui ion molecular M^+ este exprimată prin spectrul de masă, care indică numărul și natura ionilor fragmentari. Dependența spectrului de masă de energia particulei ionizante și temperatură este fundamentată de teoria cvasiechilibrului a spectrelor de masă, care reprezintă o aplicare a teoriei statistice a descompunerii monomoleculare spontane a moleculelor excitate la descompunerea ionilor excitați. Fragmentarea unui ion molecular poliatomic excitat (rotație, vibrație), ca urmare a distribuției statistice a energiei de excitare pe cele F grade de libertate de vibrație, este exprimată prin constanta de viteză k_d, a cărei formă simplificată este:

$$k_d = A\left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{F-1} \qquad (177)$$

unde E este energia de excitare a ionului molecular, E_0 — energia de disociere, A — factorul preexponențial și $F = 3N - 6$, N fiind numărul de atomi. Reacțiile ion-moleculă (175) au o pondere importantă în procesele de radioliză, flacără, plasmă și ionosferă. Considerațiile teoretice și cercetările experimentale au stabilit că sînt reacții rapide ($k_i \simeq 10^{10}$—10^{12} $l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$), cu energii de activare foarte mici. La energii termice ale ionilor primari, valorile secțiunilor eficace de reacție sînt de ordinul 100 Å^2, ca urmare a interacției puternice electrostatice dintre ion și momentul de dipol indus de acesta în molecula reactantă. După teoria clasică a polarizării (Langevin), secțiunea eficace de reacție σ_i, dintre un ion cu sarcina z, de viteză v, cu o moleculă de polarizabilitate α, este:

$$\sigma_i = 2\pi\cdot\frac{z\cdot e}{v}\left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (178)$$

unde μ este masa redusă a reactanților. Din relația:

$$k = \sigma_i\cdot v \qquad (179)$$

se calculează constanta de viteză a reacțiilor ion-moleculă:

$$k_i = 2\pi e\left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^{1/2}. \qquad (180)$$

Din studiile experimentale de spectrometrie de masă, în care s-a urmărit variația intensității curentului de ioni primari $I_p(M^+)$ și de ioni secundari $I_s(F^+)$ cu presiunea p a moleculelor reactante (P) și a variației secțiunii eficace de reacție cu viteza ionilor primari reactanți, precum și din studiile de spectrometrie de masă cuplată cu camera de radioliză, în care s-a urmărit variația naturii și intensității

speciilor ionice cu presiunea moleculelor reactante, s-a stabilit mecanismul multor reacții ion-moleculă și s-au determinat valorile constantelor de viteză, care sînt în bună concordanță cu cele calculate după ecuația (180). Din studiul variației raportului I_s/I_p cu presiunea p a moleculelor reactante se poate determina secțiunea eficace, din relația:

$$\frac{I_s}{I_p} = \sigma_i \cdot n_M \cdot l \qquad (181)$$

unde n_M reprezintă numărul de molecule reactante (P) în $1cm^3$ din camera de ciocnire și l distanța (în camera de ciocnire) de-a lungul căreia are loc ciocnirea ionilor cu moleculele. Proporționalitatea $I_s/I_p = f(p)$ este bine verificată într-un domeniu larg de presiune, pentru molecule mici, și este suportată de următoarea secvență de reacție:

$$M^+ + P \xrightarrow{k_i} MP^+ \qquad (182)$$

$$MP^+ \xrightarrow{k_2} F^+ + Q \qquad (183)$$

$$MP^+ + P \xrightarrow{k_3} MP_2^+ \qquad (184)$$

$$MP_2^+ \xrightarrow{k_4} T^+ + R \qquad (185)$$

$$F^+ + P \xrightarrow{k_5} FP^+ \qquad (186)$$

$$FP^+ \xrightarrow{k_6} T_1^+ + S \qquad (187)$$

care explică formarea ionilor secundari F^+ și terțiari T^+, T_1^+ pe măsură ce crește presiunea. Din calculul vitezelor de reacție pentru ionii primari $\frac{d[M^+]}{dt}$ și secundari $\frac{d[F^+]}{dt}$, aplicînd principiul staționarității pentru evaluarea intermediarilor ionici de reacție MP^+, MP_2^+ și FP^+, se obține, în final, relația:

$$\frac{I_S}{I_p} = k_i p \cdot \tau \qquad (188)$$

unde τ este timpul de reacție al ionului primar M^+ în camera de ciocnire, care este identică cu (181). Un exemplu de aplicare a tehnicii spectrometriei de masă — camera de radioliză pentru stabilirea mecanismului ionic de reacție îl constituie radioliza etilenei la presiuni de 0,02—0,12 torr, sub acțiunea radiațiilor α. În urma procesului radiochimic primar se formează ionul molecular $C_2H_4^+$:

$$C_2H_4 \overset{\alpha}{\rightsquigarrow} C_2H_2^+ + e^- \qquad (189)$$

care prin reacții cu moleculele de etilenă conduce la formarea ionilor $C_3H_5^+$, $C_5H_9^+$ ș.a. Din analiza formării și dispariției ionilor $C_2H_4^+$, $C_3H_5^+$ și $C_5H_9^+$, în funcție de presiunea etilenei, s-au stabilit reacțiile ion-moleculă:

$$C_2H_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_3H_5^+ + \dot{C}H_3 \quad \text{reacție de rearanjare} \qquad (190)$$

$$C_3H_5^+ + C_2H_4 \rightarrow C_5H_9^+ \quad \text{reacție de asociere} \qquad (191)$$

Dintre cele mai cunoscute reacții ion-moleculă sînt reacțiile de transfer de atom de hidrogen sau de proton, din care rezultă o moleculă protonată (ion „oniu") și un radical liber:

$$H_2^+ + H_2 \rightarrow [H_4^+]^* \rightarrow H_3^+ + H \qquad (192)$$

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + \dot{C}H_3 \qquad (193)$$

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH \qquad (194)$$

$$RH^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + R \qquad (195)$$

$$Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H \qquad (196)$$

Constanta de viteză a reacției (192) a fost calculată de Eyring în teoria complexului activat, considerînd complexul activat ionic $[H_2....H_2^+]^*$. Ionul secundar CH_5^+ rezultat din (193) este relativ stabil, nu reacționează cu metanul, dar poate reacționa cu molecule X, cu mare afinitate pentru proton (A.P.) prin reacții de transfer de proton:

$$CH_5^+ + X \rightarrow CH_4 + XH^+ \qquad (197)$$

Pentru H_2O, CH_3OH, CH_3OCH_3, în fază gazoasă, s-a stabilit următoarea serie: $AP(H_2O) < AP(CH_3OH) < AP(CH_3OCH_3)$. Reacția (194) prezintă mare interes în radioliza apei. Reacțiile de tip (195) apar cu ușurință pentru ionii moleculari RH^+ ai hidrocarburilor saturate, datorită afinității mari pentru proton a apei. Un rol deosebit îl au reacțiile ionilor gazelor inerte în radioliza gazelor. Reacția ion-moleculă (196) este comparabilă cu reacția $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$, care se produce în plasmă, deoarece ionul Ar^+ este izoelectronic cu atomul de clor. Reacțiile de transfer disociativ de sarcină ($Ar^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H + Ar$) sau transfer nedisociativ de sarcină ($Xe^+ + CH_4 \rightarrow CH_4^+ + Xe$) ale ionilor gazelor inerte explică efectul sensibilizator sau inhibitor al gazelor rare în radioliza gazelor. Informații interesante s-au obținut asupra formării complexului ionic în reacțiile ion-moleculă. Așa, de exemplu, în cazul moleculelor ce conțin un halogen sau o dublă legătură, s-a pus în evidență un complex ionic de viață lungă, identificabil în spectrometrul de masă. Pentru iodura de etil și acrilonitril s-au observat complecși ionici formați prin reacții ion-moleculă de asociere:

$$C_2H_5I^+ + C_2H_5I \rightarrow C_4H_{10}I_2^+ \qquad (198)$$

$$C_3H_3N^+ + C_3H_3N \rightarrow C_6H_6N_2^+ \qquad (199)$$

În unele reacții de transfer simplu de atom de hidrogen nu se formează complexul ionic. În reacția (196), de exemplu, nu se formează complexul ionic $[Ar....H_2^+]^*$; în urma ciocnirii ionului Ar^+ cu H_2, prin ruperea legăturii H—H, este transferat un atom de hidrogen la ionul Ar^+, fără a fi transmisă o cantitate de impuls celuilalt atom de hidrogen, netransferat. Acesta reacționează ca un simplu spectator. Mecanismul este cunoscut ca modelul spectator-stripping.

Bibl.: Kipermann, S. L., *Vvedenie v kineliku gheteroghennih kataliticeskih reakții*, Nauka, Moskva, 1964; Leidler, K., *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, London, 1965; Boudart, M., *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hill Englewood Cliffs, New Jersey, 1968; Calvert, J. G., Pitts jr., J. N., *Photochemistry*, John Willey and Sons Inc., N.Y. 1969; Henglein, A., Schnabel, W., Wendenburg, J., *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, 1969; Henley, E., Johnson, E., *The Chemistry and Physics of High Energy Reactions*, Washington D.C. Univ. Press., 1969; Emanuel, N., Knorre, D., *Cinetique chimique*, Mir, Moskva, 1975; Murgulescu, I. G., Oncescu Tatiana, Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. II, 1, Ed. Academiei R.S. România, București, 1981; Segal, E., Fătu, D., *Introducere în cinetica neizotermă*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1983.

CINETICĂ DE ELECTROD, capitol al cineticii care se ocupă cu studiul vitezei și mecanismului reacțiilor de transfer eterogen de sarcină la electrod.

Scurt istoric. Primele cercetări asupra c. de e. datează de la începutul acestui secol; noțiunea de supratensiune a fost introdusă încă din 1889. Tafel stabilește relația logaritmică

dintre supratensiune şi densitatea de curent în 1905, dar concepţia modernă asupra supratensiunii se cristalizează mult mai tîrziu (Butler, 1925). Erdey-Gruz şi Volmer (1930) introduc coeficientul de transfer în descrierea curbelor curent-potenţial în cazul particular al descărcării ionului H_3O^+. Astăzi, acest coeficient este unanim acceptat ca mijloc de a evita detalierea stării active în interpretarea datelor cinetice experimentale. Legătura esenţială dintre structura stratului dublu şi **c. de e.** a fost semnalată de Frumkin în 1913, teoria sa rămînînd valabilă şi în zilele noastre. Noţiunea de stare de activare sau de tranziţie, devenită un instrument esenţial în interpretarea cineticii gazoase, este introdusă în **c. de e.**, în 1935, de Horiuti şi Polanyi. Diagramele energetice ale acestor autori, deşi constituie o reprezentare descriptivă a variaţiilor de energie şi o interpretare grafică a coeficientului de transfer, au limitări serioase. Pînă prin 1947, **c. de e.** s-a limitat mai ales la procesul de descărcare a ionului H_3O^+ şi, într-o măsură minoră, la procesul de descărcare electrolitică a oxigenului. Polarografic s-au studiat şi alte cazuri, dar fără vreo interpretare cinetică. Fenomenele de supratensiune a hidrogenului şi oxigenului s-au bucurat de o atenţie deosebită, din cauza importanţei lor practice considerabile. Limitările impuse de transferul de masă au fost învinse progresiv prin dezvoltarea metodicii şi a aparaturii, ceea ce a permis studierea şi a altor sisteme decît hidrogenul şi oxigenul. Totuşi electrozii de oxigen şi hidrogen au importanţă fundamentală, iar interesul pe care-l suscită pentru pilele de combustie a stimulat şi continuă să stimuleze cercetările asupra lor. Din 1947 încoace, s-au dezvoltat numeroase tehnici pentru studiul reacţiilor rapide şi se pare că, şi în prezent, se preferă aplicarea şi extinderea metodelor existente şi nu complicarea în plus a metodologiei şi a aparaturii existente. Lucrările lui Dolin, Erşler şi Frumkin (1940) asupra impedanţei electrodului de hidrogen au constituit începutul unei perioade care a continuat cu aplicarea măsurătorilor de impedanţă faradaică la procesele de electrod relativ rapide (Randler, Erşler). Interpretarea cinetică a curenţilor polarografici a transformat polarografia clasică într-o metodă utilă de studiu a **c. de e.**, limitată însă la un număr redus de cazuri. Elucidarea mecanismelor proceselor de electrod se face în primul rînd prin analizarea curbelor de polarizare curent-potenţial. Determinarea coeficienţilor stoechiometrici (Horiuti, 1948) oferă o cale pentru distingerea unui mecanism de altul, fără a fi însă lipsită de echivoc în privinţa mecanismului particular. Mai valoroase sînt însă determinările de ordin de reacţie, aplicate larg de Gerischer şi Vetter (1950). O altă tratare se leagă de şcoala praghează de polarografie, iniţiată de Brdička şi Wiesner (1943), care a înregistrat succese însemnate în cazul proceselor de electrod simple, cum sînt reducerea precedată de combinarea ionică ş.a. Dezvoltarea metodelor de relaxare sau de perturbare în anii '50 ai secolului nostru au răpit monopolul deţinut de metoda polarografică, fără a-i şterbi însă meritele. Se mai poate menţiona şi aplicarea metodei de rezonanţă paramagnetică de electron, pentru decelarea şi evaluarea cantitativă a radicalilor formaţi ca produşi intermediari în procesele de electrod (Geske Maki, 1959). Ea deschide perspective interesante îndeosebi în cercetarea proceselor de electrod care implică substanţe organice. Multe lucrări în acest sens au folosit procesele de electrod pentru a prepara radicali, care au fost studiaţi apoi prin RES; radicalii trebuie să fie însă stabili, pentru a difuza pe un parcurs destul de lung pentru a fi decelaţi, ceea ce constituie o limitare serioasă a metodei. Metoda discului rotitor oferă de asemenea posibilitatea studierii intermediarilor generaţi pe disc şi transferaţi rapid spre electrodul inelar. Potenţialele discului şi ale inelului se ajustează independent. Legătura dintre **c. de e.** şi structura stratului dublu, sesizată, aşa cum am menţionat, de Frumkin în 1933, nu a atras atenţia altor cercetători decît prin 1958. Studiul proceselor de electrod în prezenţa unor substanţe organice adsorbite a demonstrat influenţa directă a structurii stratului dublu asupra adsorbţiei. Aplicaţiile tehnologice la inhibarea coroziunii se cunosc mai de mult dar interpretările teoretice fundamentale sînt departe de a fi satisfăcătoare. Prezenţa adsorbatului organic poate cauza cel puţin două efecte; variaţia densităţii de curent şi modificarea potenţialului în planul exterior Helmholtz al stratului dublu. La un grad mic de acoperire, aceste două efecte sînt răspunzătoare pentru majoritatea variaţiilor de densitate de curent de schimb măsurate. Majoritatea cercetărilor se ocupă mai mult cu definirea şi măsurarea parametrilor caracteristici ai **c. de e.**, elucidarea mecanismului de reacţie şi studiul efectelor de strat dublu. Analiza detaliată a transferului de masă este doar incidental făcută, deşi ea este adeseori esenţială, deoarece **c. de e.** poate fi controlată simultan şi de transferul de masă şi de cel de sarcină. Una din problemele fundamentale este corelarea parametrilor cinetici cu proprietăţile moleculare sau atomice. Rezultate în această direcţie s-au obţinut în polarografia compuşilor organici, reducerea ionilor complecşi metalici şi, într-o măsură foarte limitată, la descărcarea hidrogenului şi oxigenului pe diverse metale. Corelarea **c. de e.** cu proprietăţile suprafeţei, cum ar fi depunerea metalelor pe electrozi solizi, a cunoscut reale progrese în ultimii ani (Bockris, Fischer, Gerischer ş.a.).

Ecuaţia de bază a transferului monoelectronic

Interfaţa în condiţii de echilibru. Se consideră o interfaţă metal/electrolit, realizată prin introducerea unui metal într-o soluţie de electrolit ce conţine ionii metalului. În momentul scufundării în soluţie, metalul este electric neutru sau neîncărcat, $q_M = 0$. Deoarece şi interfaţa în ansamblul ei este electroneutră, rezultă că şi excesul de sarcini de partea soluţiei trebuie să fie nul, astfel că avem:

$$q_M = q_S = 0 \qquad (1)$$

Prin urmare, în momentul iniţial ($t = 0$), în regiunea interfazică există o diferenţă de potenţial nulă şi un cîmp electric nul. Această imagine neglijează moleculele de apă fixate pe suprafaţa metalului, care, chiar şi în condiţia $q_M = 0$, din cauza structurii asimetrice, determină o orientare rezultantă capabilă să creeze un cîmp dipolar la suprafaţa electrodului. Totuşi, într-o primă aproximaţie, se poate renunţa la efectul moleculelor de apă, fără repercusiuni esenţiale asupra rezultatelor. Să considerăm cea mai simplă reacţie electrochimică posibilă, şi anume, etapa de transfer monoelectronic, în care electrodul cedează un electron ionului A^+, din soluţie, cu formarea unei noi specii, D:

$$A^+ + e^- \rightarrow D \qquad (2)$$

În acest mod se poate reduce de exemplu ionul Ag^+ la argint metalic, Fe^{3+} la Fe^{2+} etc. Pentru desfăşurarea spontană a reacţiei (2) trebuie să existe o diferenţă între potenţialele electrochimice $(\bar{\mu}_{A^+})_S$ din soluţie şi $(\bar{\mu}_{A^+})_M$ din electrod ale aceleaşi specii A^+ (v. *Potenţial electrochimic*), astfel ca $(\bar{\mu}_{A^+})_S > (\bar{\mu}_{A^+})_M$ sau:

$$\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = (\bar{\mu}_{A^+})_M - (\bar{\mu}_{A^+})_S < 0. \qquad (3)$$

Deoarece la interfaţă cîmpul electric este nul, rezultă că în egalitatea:

$$\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = \Delta_{M,S}\mu_{A^+} + F\Delta_{M,S}\Phi \qquad (4)$$

ultimul termen se anulează şi deci condiţia desfăşurării spontane a transferului electronic se poate scrie:

$$(\mu_{A^+})_M - (\mu_{A^+})_S < 0. \qquad (5)$$

Evident, condiţiile $\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = 0$ şi respectiv $\Delta_{M,S}\mu_{A^+} = 0$ definesc starea de echilibru. Urmărind mişcarea ionului A^+ din soluţie către suprafaţa electrodului şi evaluînd variaţia energiei sale potenţiale cu distanţa parcursă, se obţine curba din figura 1; pentru a reacţiona, ionul trebuie să escaladeze

bariera de energie potențială $\Delta G^{\neq}$, numită entalpie liberă de activare. Frecvența cu care saltul se efectuează cu succes peste bariera energetică sau, așa-numita constantă de viteză $\vec{k}_0$, este dată de expresia:

$$\vec{k}_0 = \frac{kT}{h} \exp(-\vec{\Delta} G^{0\neq}/RT) \qquad (6)$$

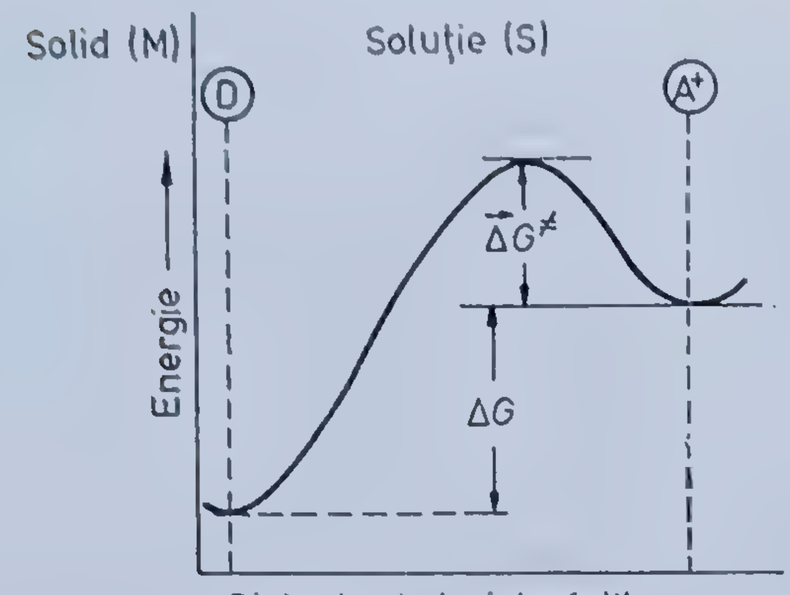


Fig. 1. Variația entalpiei libere în cursul reacției $A^+ + e^- \rightarrow D$.

din teoria vitezelor absolute de reacție; k este constanta lui Boltzmann, T — temperatura absolută, h — constanta lui Planck, R — constanta generală a gazelor, iar $\vec{\Delta}G^{0\neq}$ — entalpia liberă de activare standard. Indicele zero arată că valoarea corespunde absenței cîmpului electric, iar săgețile în sens direct simbolizează reducerea catodică. Multiplicînd frecvența de escaladare a barierei de potențial cu concentrația c_{A^+} a acceptorului de electroni A^+ din soluție, se obține viteza reacției de reducere, în condițiile unui cîmp electric nul:

$$\vec{v}_0 = \vec{k}_0 c_{A^+} = \frac{kT}{h} c_{A^+} \exp(-\vec{\Delta}G^{0\neq}/RT) \qquad (7)$$

Transferul electronului la acceptorul A^+ se soldează cu dezechilibrarea electroneutralității electrodului; metalul dobîndește o sarcină pozitivă excedentară. Un raționament similar se poate aplica acolo unde dispariția ionului A^+ cauzează apariția unei sarcini nete negative, astfel că ambele laturi ale interfeței devin încărcate. Electrizarea interfeței și apariția saltului de potențial la interfață sînt consecințele imediate ale transferului celui dintîi electron. Starea inițială, de neîncărcare electrică, existentă la scufundarea metalului în soluție, s-a modificat radical în urma reacției de transfer de sarcină. Metalul se încarcă treptat, se formează la interfață dublul strat și, din caracter pur chimic, reacția dobîndește unul electrochimic. Cîmpul electric format la interfață este o mărime vectorială, orientată normal pe aceasta. Dacă metalul este încărcat pozitiv și soluția negativ, cîmpul are o orientare care se opune transferului de electron de la electrod spre soluție sau la mișcarea către electrod și reducerea ionului acceptor din soluție de către electroni (fig. 2). Existența cîmpului electric va altera forma curbei de energie potențială din figura 1, deoarece în bilanț trebuie să intre și travaliul electric efectuat de ion la traversarea stratului dublu. Pentru a lua în considerare efectul cîmpului electric, se va alege o cale de aproximare simplificată, electronul va fi ignorat și reducerea se va considera ca avînd loc prin mișcarea ionului din soluție de-a curmezișul stratului dublu pînă la suprafața electrodului metalic. Pe baza aceasta, travaliul electric de activare a ionului este dat de produsul dintre sarcina sa și diferența de potențial ce corespunde maximului de pe curba

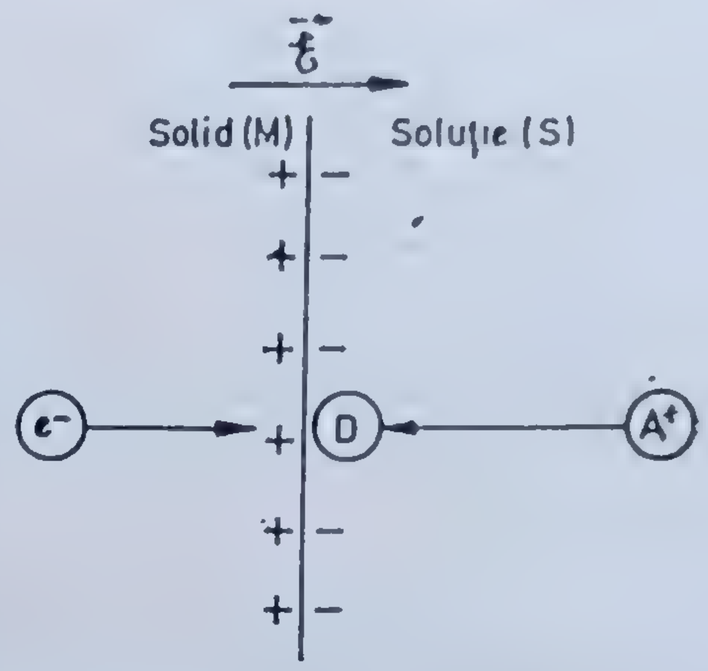


Fig. 2. Orientarea cîmpului electric $\vec{\mathcal{E}}$ se opune transferului de electron și mișcării acceptorului de electron A^+ spre interfață.

energiei potențiale (fig. 3). Fie $\Delta\Phi$ diferența de potențial totală de-a curmezișul stratului dublu. Din travaliul total $\mathcal{F}\Delta\Phi$ efectuat de 1 ion gram monovalent în reacția directă (ion din soluție spre electrod), numai o fracțiune β este importantă, și anume cea corespunzătoare drumului parcurs

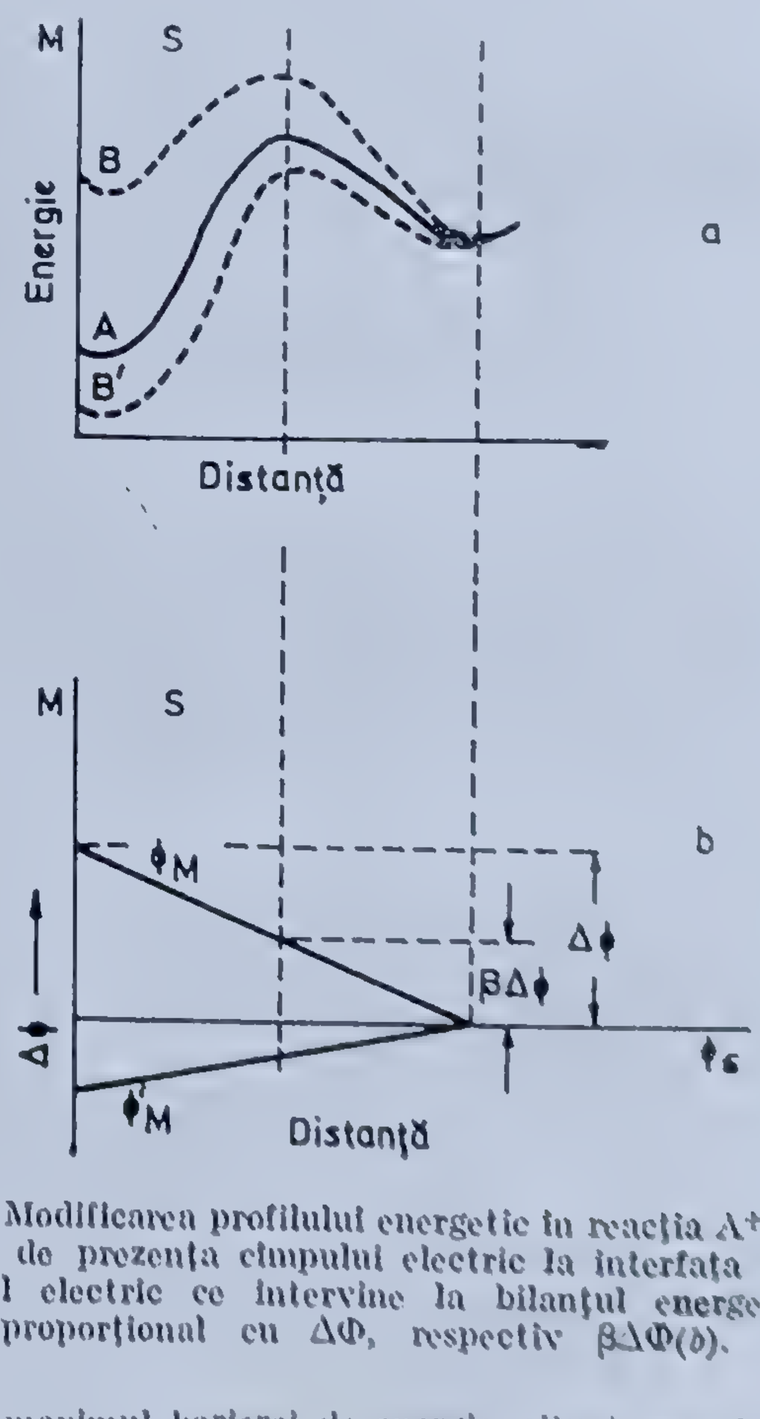


Fig. 3. Modificarea profilului energetic în reacția $A^+ + e^- \rightarrow D$ cauzată de prezența cîmpului electric la interfața M/S (*a*); travaliul electric ce intervine la bilanțul energetic este proporțional cu $\Delta\Phi$, respectiv $\beta\Delta\Phi$ (*b*).

pînă la maximul barierei de energie, situat aproximativ la jumătatea grosimii stratului dublu; factorul β, cuprins între 0 și 1, se numește *coeficient sau factor de simetrie*. Deci $\beta\mathcal{F}\Delta\Phi$ reprezintă cantitatea cu care se micșorează bariera de energie în transferul ionului către electrod și, corespunzător, $(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi$ este cantitatea cu care este mărită în reacția

inversă, de la metal spre soluție. Luînd în considerare contribuția electrică și entalpia liberă de activare standard a reacției de reducere a ionului gram monovalent, se poate exprima entalpia liberă electrochimică de activare standard a ei:

$$\vec{\Delta}\bar{G}^{0\neq} = \vec{\Delta}G^{0\neq} + \beta\mathcal{F}\Delta\Phi. \tag{8}$$

Viteza de reducere $\vec{v}$ în prezența cîmpului electric se poate scrie într-una din formele:

$$\vec{v} = \frac{kT}{h} c_{A^+} \exp(-\vec{\Delta}\bar{G}^{0\neq}/RT) \tag{9}$$

$$= \frac{kT}{h} c_{A^+} \exp(-\vec{\Delta}G^{0\neq}/RT) \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \tag{10}$$

$$\vec{v} = \vec{v}_0 \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \tag{11}$$

$$= \vec{k}_0 c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \tag{12}$$

și reprezintă numărul de moli de ioni pozitivi care se reduc într-o secundă pe unitatea de suprafață a interfeței. Prin multiplicarea ei cu sarcina $\mathcal{F}$ transportată de 1 ion gram, se obține densitatea de curent de reducere $\vec{i}$:

$$\vec{i} = \mathcal{F}\vec{v} = \mathcal{F}\vec{k}_0 c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \tag{13}$$

Aceasta se poate arăta pe baza analizei dimensionale a mărimilor $\mathcal{F}$ și $\vec{v}$:

$$[\mathcal{F}\vec{v}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} = \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Relația (13) stabilită de Volmer și Erdey-Gruz exprimă legătura exponențială dintre cîmpul electric și viteza transferului electronic de-a curmezișul interfeței. Dacă metalul nu este conectat la vreo sursă de curent exterioară, cu fiecare proces de reducere a ionilor A^+, diferența de potențial chimic se micșorează, iar valoarea cîmpului electric de la interfață se mărește treptat; travaliul electric de activare a ionului crește, iar factorul electric $\exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)$ se mărește și, în consecință, viteza reacției de reducere se micșorează. Cu cît este mai mare numărul electronilor transferați, cu atît este mai mic efectul atractiv al cîmpului electric și este mai redusă viteza reacției; tendința spontană de evoluție a sistemului este către starea de echilibru, pentru care viteza netă de reducere este nulă. În virtutea principiului reversibilității microscopice, procesului de reducere $A^+ + e^- \rightarrow D$ i se opune procesul invers de oxidare $D \rightarrow A^+ + e^-$, care devine din ce în ce mai intens, pe măsură ce cîmpul de la interfață se opune mai energic procesului de reducere (v. fig. 2); opunîndu-se reducerii, cîmpul astfel orientat favorizează reacția opusă de oxidare. Apoi, dacă ionul pozitiv este activat de către o diferență de potențial $\beta\Delta\Phi$ în reacția directă de reducere, el va fi activat de fracțiunea $(1-\beta)\Delta\Phi$ în reacția inversă de oxidare. Prin urmare, travaliul electric de activare a reacției de oxidare va fi $\mathcal{F}(1-\beta)\Delta\Phi$, pozitiv, deoarece cîmpul electric favorizează transferul ionului. Viteza de oxidare devine:

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}_0 c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT], \tag{14}$$

și, corespunzător, densitatea de curent de oxidare este:

$$\overleftarrow{i} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_0 c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT]. \tag{15}$$

La o anumită valoare determinată a diferenței de potențial $\nabla\Phi$, vitezele celor două reacții se egalează, ceea ce corespunde condiției:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i}; \tag{16}$$

deși la scară microscopică procesele antagoniste se desfășoară pe mai departe cu viteze constante, cîmpul electric de-a curmezișul interfeței devine constant. Interfața a atins regimul de echilibru, căruia îi corespunde diferența de potențial de echilibru $\Delta\Phi_e$, caracteristică reacției $A^+ + e^- \rightarrow D$. Egalarea vitezelor de reacții în cele două sensuri poate servi la definirea cinetică a potențialului de echilibru $\Delta\Phi_e$. Explicitînd valorile $\vec{i}$ și $\overleftarrow{i}$, în condiții de echilibru, avem:

$$\mathcal{F}\vec{k}_0 c_D + \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT) =$$

$$= F\overleftarrow{k}_0 c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]. \tag{17}$$

Cei doi membri conțin viteza comună a schimbului de electron între metal și soluție, simbolizată cu i_0 și numită *densitate de curent de schimb*. Deci:

$$\mathcal{F}\vec{k}_0 c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT) = i_0$$

$$= \mathcal{F}\overleftarrow{k}_0 c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]. \tag{18}$$

Întrucît reflectă proprietăți cinetice specifice unei interfețe și reacții date, densitatea de curent de schimb depinde de reacția electrochimică și poate varia pentru aceeași reacție, de la un material de electrod la altul, cu cîteva ordine de mărime. Deoarece valoarea netă a curentului este nulă, i_0 nu se poate măsura direct. În tabelul 1 sînt date densitățile de curent de schimb pentru cîteva reacții de electrod, în condiții de temperatură standard.

Tabelul 1

Densități de curent de schimb ale unor reacții de electrod la 25°C

Metalul	Soluția	Sistemul	lg i_0 (A/cm²)
Hg	HCl	Cr^{3+}/Cr^{2+}	— 6,0
Pt	H_2SO_4	Ce^{4+}/Ce^{3+}	— 4,4
Pt	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,6
Rh	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,8
Ir	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,8
Pd	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,2
Au	H_2SO_4	H^+/H_2	— 5,4
Pt	H_2SO_4	H^+/H_2	— 3,1
Hg	H_2SO_4	H^+/H_2	—12,3
Ni	H_2SO_4	H^+/H_2	— 5,2
W	H_2SO_4	H^+/H_2	— 5,9
Pb	H_2SO_4	H^+/H_2	—12,0

Interfața în condiții de neechilibru. Deplasînd potențialul de la valoarea de echilibru, compensarea mutuală a densității de curent de reducere și respectiv de oxidare încetează și prin interfață se scurge un curent net, a cărui valoare este dată de diferența dintre $\overleftarrow{i}$ și $\vec{i}$:

$$i = \overleftarrow{i} - \vec{i}. \tag{19}$$

Aici trebuie să introducem o convenție referitoare la semnul densității de curent nete, și anume: i se consideră pozitivă atunci cînd $\overleftarrow{i} > \vec{i}$. Aceasta înseamnă că, dacă există un flux net de electroni dinspre soluție spre electrod (oxidare), densitatea de curent netă va fi pozitivă. Pe baza acestei convenții, dacă în egalitatea:

$$i = \overleftarrow{i} - \vec{i} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_0 c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)] -$$

$$- \mathcal{F}\vec{k}_0 c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \tag{20}$$

potențialul $\Delta\Phi$ se înlocuiește prin suma :

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_e + \eta, \tag{21}$$

unde η măsoară abaterea lui $\Delta\Phi$ de la valoarea de echilibru, densitatea de curent netă i devine :

$$i = \{\mathcal{F}\vec{k}_0 c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT] \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] -$$

$$- \mathcal{F}\vec{k}c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT) \exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT)\}. \tag{22}$$

Deoarece cei dintîi factori ai termenilor din membrul drept sînt egali cu i_0, se mai poate scrie că :

$$i = i_0\{\exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - \exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT)\}. \tag{23}$$

Ecuația (23) exprimă dependența densității de curent nete de excesul de potențial η raportat la potențialul de echilibru. Mărimea η se numește *supratensiune* sau supravoltaj, iar relația (23) mai este cunoscută și sub numele de ecuația Butler-Volmer. Datorită funcției exponențiale, mici modificări de supratensiune determină variații sensibile de densitate de curent. Figura 4 cuprinde reprezentarea grafică a ecuației Butler-Volmer, într-un sistem de coordonate $\eta - i$. Curba astfel obținută (a), numită curbă de polarizare, se aseamănă mult cu una $\sin h x$ (b). Se poate arăta că asemănarea nu este lipsită de temei. Pentru aceasta se presupune că $\beta = \frac{1}{2}$ (curba b) (v. tabelul 2) și se înlocuiește această valoare în ecuația (23). Se obține :

$$i = i_0[\exp(\mathcal{F}\eta/2RT) - \exp(-\mathcal{F}\eta/2RT)] \tag{24}$$

Dar deoarece

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sin h\, x \tag{25}$$

rezultă că :

$$i = 2i_0 \sin h \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT}. \tag{26}$$

Dacă $\beta = \frac{1}{2}$, bariera este simetrică și curba $i - \eta$ va fi și ea simetrică (fig. 4) ; valori absolute egale ale supratensiunii, de ambele părți ale lui zero vor produce curenți egali, și reciproc ; densități de curent egale de oxidare și reducere vor cauza supratensiuni egale. Dacă $\beta \neq \frac{1}{2}$, curba $i - \eta$ nu mai este simetrică (fig. 4 a, unde $\beta = 0{,}6$). Ecuația (26) are două cazuri limită interesante : cel al valorilor mari de supratensiune și cel al valorilor η mici. La valori mari ($\eta > 120$ mV) în ecuația (24)

$$\exp(\mathcal{F}\eta/2RT) \gg \exp(-\mathcal{F}\eta/2RT) \tag{27}$$

și cum $\exp(-\mathcal{F}\eta/RT)$ tinde spre zero, rezultă că :

$$2 \sin h \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT} \simeq \exp(\mathcal{F}\eta/2RT), \tag{28}$$

ceea ce conduce la următoarea formă a ecuației Butler-Volmer :

$$i \simeq i_0 \exp(\mathcal{F}\eta/2RT). \tag{29}$$

La valori η mici (< 10 mV), $\mathcal{F}\eta/2RT < 1$ și se poate face aproximația :

$$\sin h \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT} \simeq \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT} \tag{30}$$

astfel că ecuația Butler-Volmer devine :

$$i = i_0 \frac{\mathcal{F}\eta}{RT} \tag{31}$$

De la ecuația (31) se poate ajunge la egalitatea $\frac{\partial\eta_i}{\partial i} = \frac{RT}{\mathcal{F}i_0} = R_{M/S}$, care exprimă rezistența ohmică a interfeței la transferul de sarcină. Să revenim la forma generală a ecuației Butler-Volmer, în presupunerea $\vec{i} \gg \vec{i}(\eta > 0{,}12$ V). Neglijînd termenul care exprimă viteza de reducere, se ajunge la relația :

$$i \simeq i_0 \exp(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT. \tag{32}$$

Pentru avantaje de reprezentare grafică este utilă transformarea ei într-o formă logaritmică, cînd se obține :

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}} \ln i, \tag{33}$$

sau, încă :

$$\eta = -\frac{0{,}059}{1-\beta} \lg i_0 + \frac{0{,}059}{1-\beta} \lg i. \tag{33'}$$

Dacă $T = 298$ K, noua formă de exprimare a legăturii dintre η și i sau între $\Delta\Phi$ și i ($\Delta\Phi_e$ este constant) constituie o liniarizare deseori utilizată în cinetica electrochimică. Reprezentările $\eta - \lg i$ (fig. 5) se mai numesc și reprezentări Tafel, în memoria celui care a descoperit cel dintîi, pe baze empirice, relația liniară dinspre supratensiune și logaritmul

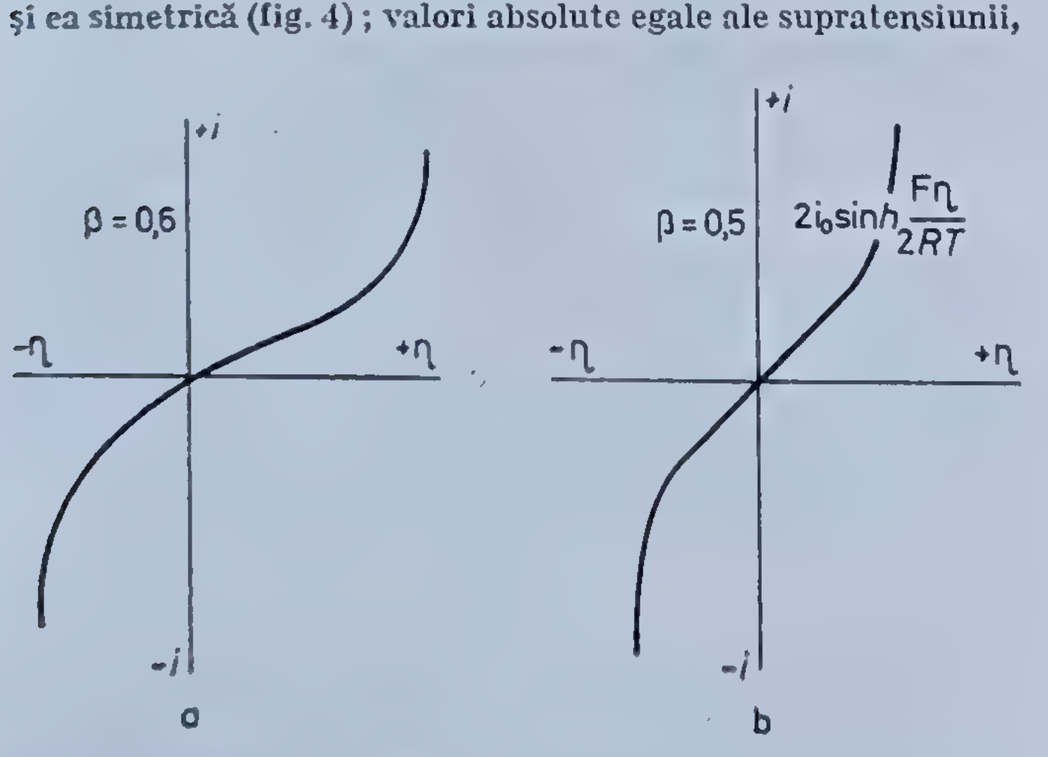


Fig. 4. Curbe de polarizare și asemănarea cu reprezentarea funcției sin h x (zona curenților limită este absentă)

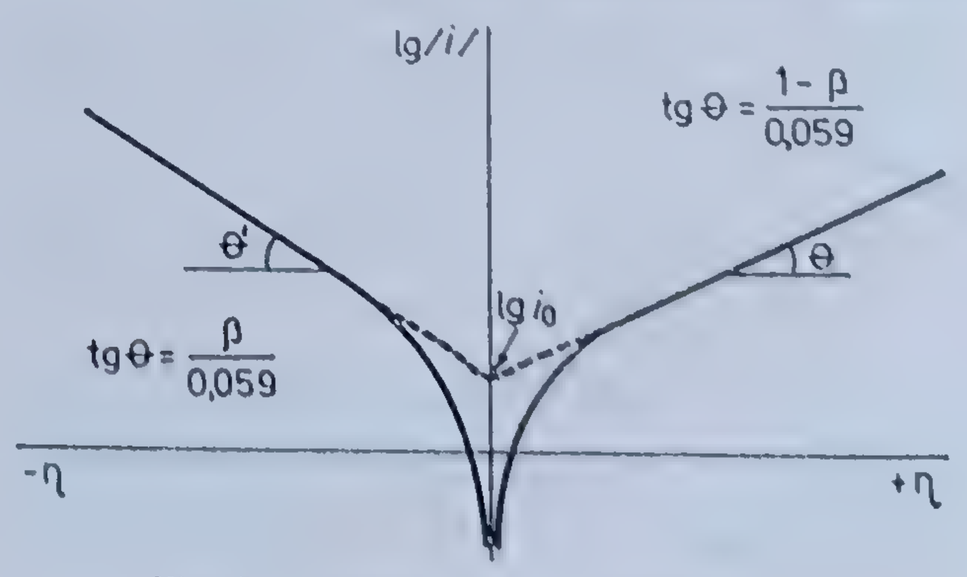


Fig. 5. Reprezentare (liniarizare) Tafel.

densității de curent. Ele permit determinarea grafică a densității de curent de schimb i_0 și a coeficientului de transfer β, în cazul particular al reacțiilor de transfer monoelectronic desfășurate într-o singură etapă. S-a menționat că diferența de potențial absolută $\Delta\Phi$ de-a curmezișul stratului dublu nu este măsurabilă. Se pune atunci întrebarea dacă și η este sau nu măsurabil experimental, deoarece el este egal cu diferența $\Delta\Phi - \Delta\Phi_e$. În principiu, problema se aseamănă cu aceea ridicată de măsurarea potențialului unui electrod, care se poate rezolva recurgînd la încă un electrod de referință; în acest caz se pot măsura doi parametri: modificarea de potențial a electrodului studiat și valoarea relativă a potențialului de electrod față de electrodul de referință. Un asemenea sistem de doi electrozi este adecvat pentru măsurători de potențiale de echilibru relative, dar pentru determinarea experimentală a supratensiunii, sistemul cu doi electrozi nu este suficient și trebuie introdus un al treilea electrod, numit electrod auxiliar sau contraelectrod. Electrodul de studiat este conectat în două circuite diferite; unul de polarizare, în care se asociază cu electrodul auxiliar, și unul de măsurare a diferenței de potențial, cînd se asociază cu electrodul de referință; cu ajutorul celui dintîi circuit se modifică după dorință potențialul electrodului studiat, iar cu cel de al doilea se obțin valorile particulare ale potențialului, raportate mereu la electrodul de referință. Cînd prin circuitul de polarizare nu se scurge nici un curent și deci electrodul de studiat se găsește la echilibru, FEM a circuitului de măsurare se exprimă cu egalitatea:

$$E_e = \Delta\Phi_e + \Delta\Phi_{\text{contact}} + \Delta\Phi_{\text{ref}}, \tag{34}$$

unde $\Delta\Phi_{\text{contact}}$ și $\Delta\Phi_{\text{ref}}$ reprezintă potențialele de la contactul metal-metal și cel de la interfața electrodului de referință. Dacă prin circuitul de polarizare trece un curent de intensitate I, potențialul electrodului de studiat se modifică de la $\Delta\Phi_e$ la $\Delta\Phi$, iar prin electrolit apare o cădere de potențial cauzată de rezistența sa interioară, R. Deoarece $\Delta\Phi_{\text{contact}}$ și $\Delta\Phi_{\text{ref}}$ se pot considera constante, avînd în vedere faptul că prin circuitul de măsură nu se scurge nici un curent, noua forță electromotoare măsurată va fi:

$$E = \Delta\Phi + \Delta\Phi_{\text{contact}} + \Delta\Phi_{\text{ref}} + IR. \tag{35}$$

Comparînd cele două egalități rezultă că:

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e = (E - E_e) - IR. \tag{36}$$

Contribuția produsului IR poate fi eliminată practic prin minimizarea rezistenței R (soluție de electrolit cu mare conductibilitate electrică) și folosind un contact cît mai apropiat între electrodul de referință și cel studiat, cu ajutorul capilarei Luggin (fig. 6).

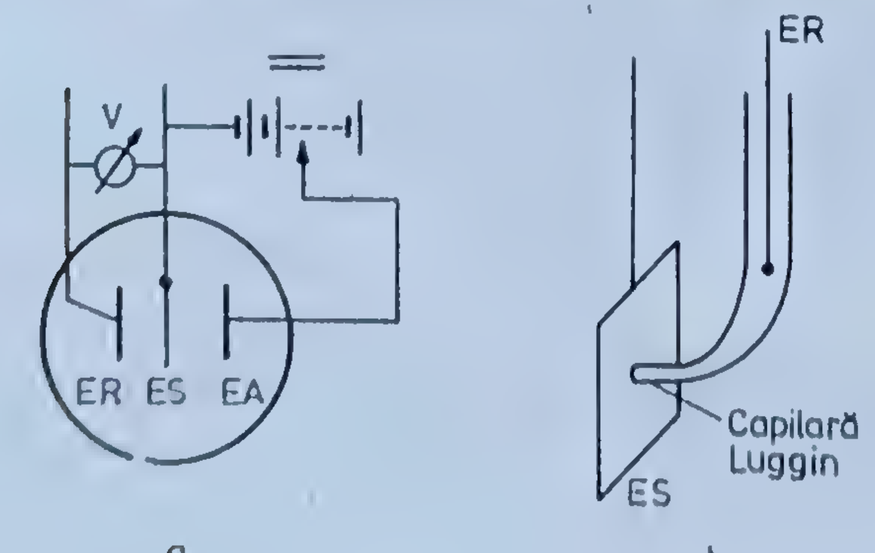


Fig. 6. Celula cu 3 electrozi:
ER — electrod de referință; ES — electrod de studiat; EA — electrod auxiliar (a) și cuplarea ES—ER prin intermediul capilarei Luggin (b).

Cîteva detalii referitoare la ecuația Butler-Volmer. La stabilirea ecuației (23) s-au făcut unele aproximări care privesc diferența de potențial din zona interfacială și concentrația speciei reactante. În legătură cu diferența de potențial ce trebuie să figureze în ecuația lui Butler-Volmer, trebuie mai întîi localizate particulele reactante supuse transferului de sarcină. Pentru aceasta se poate presupune că, de exemplu în reacția de reducere $A^+ + e^- \rightarrow D$, ionii A^+ se găsesc în planul Helmholtz exterior (PHE), definit ca locul geometric al centrelor ionilor A^+ hidratați, aflați în contact cu suprafața hidratată a electrodului. În absența adsorbției de contact, căderea de potențial dintre metal și PHE, simbolizată cu Φ_1, este liniară (fig. 7). Această cădere de potențial trebuie să figureze în expresia densității de curent de schimb i_0, deoarece în transferul de electron vor fi implicați predominant ionii cei mai apropiați de electrod. Prin urmare, în ecuația (18), în locul căderii de potențial $\Delta\Phi_e = (\Delta_{M,S}\Phi_e)$, va figura $\Phi_1 (= \Delta_{M,PHE}\Phi_e)$. Evident, Φ_1 nu reprezintă căderea de potențial intern totală dintre metal și volumul soluției, deoarece trebuie să i se mai adauge căderea de potențial din zona difuză Gouy-Chapman, simbolizată prin $\xi (= \Delta_{PHE,S}\Phi_e)$, numit potențial electrocinetic. Din cauza căderii de potențial $\Delta_{PHE,S}\Phi_e (= \xi)$, concentrația speciei reactante A^+ la interfață nu va fi egală cu aceea din volumul soluției $c^v_{A^+}$. Acceptînd o distribuție de echilibru de tip Boltzmann, cele două concentrații se pot corela prin ecuația:

$$c^s_{A^+} = c^v_{A^+} \exp(-W_{el}/RT), \tag{37}$$

unde $c^s_{A^+}$ reprezintă concentrația speciei A^+ la suprafața electrodului (PHE), iar W_{el} — travaliul cheltuit cu aducerea unui mol de ioni A^+ din volumul soluției la interfață sub diferența de potențial ξ. În cazul general al unui ion de sarcină z^+, travaliul electric valorează:

$$W_{el} = z\mathcal{F}\Delta_{PHE,S}\Phi_e = z\mathcal{F}\xi. \tag{38}$$

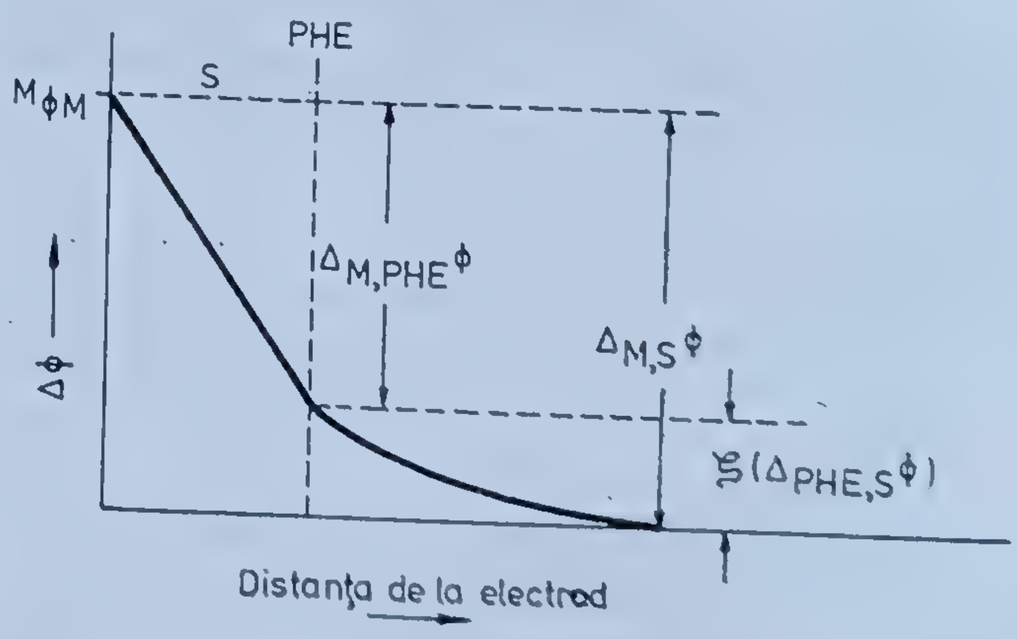


Fig. 7. Diferențe de potențial la interfața M/S: PHE — plan Helmholtz exterior, ξ — potențialul electrocinetic.

Ținînd seamă de cele arătate în legătură cu potențialul și concentrația speciei reactive A^{z+} oarecare, expresia densității de curent de schimb devine:

$$i_0 = \vec{k}_0 \mathcal{F} c^v_{A^{z+}} \exp(-z\mathcal{F}\Delta_{PHE,S}\Phi_e/RT) \exp(-z\beta\mathcal{F}\Delta_{M,PHE}\Phi_e/RT); \tag{39}$$

dar, întrucît:

$$\Delta_{M,PHE}\Phi_e = \Delta\Phi_e - \Delta_{PHE,S}\Phi_e, \tag{40}$$

mai rezultă că :

$$(i_0)_{real} = (i_0)_{ideal} \exp(-\mathcal{F}\Delta_{PHE,S}\Phi_c/RT)(1-\beta) \qquad (41)$$

dacă se consideră că egalitatea (18) exprimă valoarea $(i_0)_{ideal}$. Pe lîngă valoarea net diferită a lui $(i_0)_{real}$ față de cea din relația (18) se constată că densitatea de curent de schimb reală devine dependentă de concentrație și prin dependența

Tabelul 2

Valori ale lui β pentru cîteva reacții

Metalul	Reacția	Valoarea lui β
Pt	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,58
Pt	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	0,75
Hg	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,42
Hg	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,50
Ni	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,58
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,55

de concentrație a potențialului $\Delta_{PHE,S}\Phi$. Trebuie să se menționeze aici că meritul de a fi atras atenția cel dintîi asupra efectului pe care-l are structura stratului dublu asupra cineticii de electrod revine lui Frumkin.

Efectul electrosorbției asupra **c.de e.** Intervenția speciilor electrosorbite în cinetica reacțiilor de electrod reprezintă un fenomen foarte frecvent. Fie, de exemplu, descărcarea anodică a ionului Br^-, care decurge în două etape :

$$Br^- + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MBr + e^- \qquad (42)$$

și

$$2\,MBr \xrightarrow{k_2} Br_2 + 2M\,; \qquad (43)$$

cea dintîi e rapidă, iar cea de-a doua lentă și deci deține controlul cinetic al reacției globale (etapă determinantă de viteză, edv) :

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-. \qquad (44)$$

M simbolizează centrul activ pe care se adsoarbe atomul de Br, provenit din ionul Br^-, care se descarcă, iar MBr intermediarul adsorbit. Regimul staționar se instalează atunci cînd ambele etape consecutive se desfășoară cu aceeași viteză :

$$i = \overleftarrow{i_1} - \overrightarrow{i_1} = \overleftarrow{i_2} - \overrightarrow{i_2}. \qquad (45)$$

Presupunerea că etapa a doua este determinantă de viteză este echivalentă cu situația în care cea dintîi etapă se desfășoară în ambele sensuri cu viteze mult superioare vitezei stării staționare și deci se poate considera în stare de cvasi-echilibru (principiul lui Thomson). Densitatea de curent netă, i, este foarte mică în comparație cu densitatea de curent de schimb, $i_{0,1}$, a etapei de echilibru și mult superioară densității de curent de schimb, $i_{0,2}$, a etapei lente. De aceea, echilibrul întîi este jenat prin faptul că etapa a doua este puternic deplasată de la starea de echilibru, găsindu-se în zona Tafel liniară, unde viteza reacției inverse (de reducere a bromului) este disparentă. Deoarece starea de echilibru este în contradicție cu viteza de reacție netă nenulă, se apelează la termodinamica ireversibilă. Viteza de reacție netă, într-o stare apropiată de echilibru, se exprimă cu egalitatea :

$$v_i = v_{0,i}\left(\frac{A_i}{RT}\right), \qquad (46)$$

unde $v_{0,i}$ este viteza de schimb a reacției, cînd viteza netă $v_i = 0$, iar A_i — afinitatea reacției, exprimată prin distanța de echilibru, pe scara entalpiei libere (energia eliberată prin relntoarcerea sistemului în stare de echilibru) ; la echilibru, ultima este nulă. Cînd există mai multe reacții consecutive și sistemul se găsește în stare staționară, se poate scrie șirul de egalități :

$$v_{0,1}A_1 = v_{0,2}A_2 = \ldots = v_{0,i}A_i = \text{const.} \qquad (47)$$

Dacă viteza de schimb a unei etape este mult mai lentă decît toate celelalte, etapa devine determinantă de viteză, iar afinitatea A_i, corespunzătoare, va fi maximă :

$$A_1, A_2, \ldots\ldots, \ll A_i. \qquad (48)$$

Deși toate etapele se desfășoară cu aceeași viteză, afinitățile acestora, cu excepția edv, sînt apropiate de zero și deci etapele se pot considera de echilibru. Deoarece frecvența edv în reacția globală este dată de numărul stoechiometric al lui Horiuti, ν, $\nu A_i = A$ sau $A_i = A/\nu$ și viteza globală v a reacției se poate exprima prin relația :

$$v = v_{0,edv}A/\nu RT, \qquad (49)$$

unde $v_{0,edv}$ este viteza de schimb a etapei determinante de viteză. Trecînd la viteza reacției electrochimice :

$$i = i_0 z\mathcal{F}\eta/\nu RT, \qquad (50)$$

deoarece afinitatea ei este măsurată de energia electrică molară $z\mathcal{F}\eta$ cheltuită cu deplasarea sistemului de la potențialul de echilibru. Luînd în considerare acoperirea electrodului cu specia intermediară, vitezele de reacție pentru etapa de descărcare și cea inversă, de reducere, se pot exprima prin ecuațiile :

$$\overleftarrow{i_1} = k_1 c_{Br^-}(1-\theta)\exp(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT, \qquad (51)$$

și

$$\overrightarrow{i} = k_{-1}\theta\exp(-\beta\mathcal{F}\Phi/RT), \qquad (52)$$

deoarece fracția de acoperire θ este proporțională cu concentrația superficială a intermediarilor electrosorbiți, iar diferența $(1-\theta)$ reprezintă fracția de suprafață rămasă disponibilă pentru electrosorbție, care este deci proporțională cu concentrația centrelor libere M. Aplicînd principiul stării de cvasi-echilibru, cele două viteze devin egale, ceea ce conduce, după ordonare, la expresia izotermei de electrosorbție :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Kc_{Br^-}\exp(\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \qquad (53)$$

unde $K = k_1/k_{-1}$. Relația reprezintă izoterma de adsorbție a lui Langmuir, modificată astfel încît să reflecte și transferul de sarcină la interfață. Deoarece etapa de combinare a intermediarilor MBr deține controlul cinetic al reacției globale, se mai poate scrie :

$$i \simeq i_2 = k_2\theta^2, \qquad (54)$$

unde k_2 este o constantă de proporționalitate. Dacă fracția de acoperire este eliminată, utilizînd relația (53), se obține egalitatea :

$$i = \frac{k_2 K^2 c^2_{Br^-}\exp(2\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)}{1 + Kc_{Br^-}\exp(\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)^2} \qquad (55)$$

La fracții de acoperire mici, $(1-\theta) \simeq 1$ și densitatea de curent netă a reacției electrochimice devine :

$$i = k_2 K^2 c^2_{Br^-}\exp(2\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \qquad (56)$$

cu o pantă Tafel valorînd $b = 2{,}3\,RT/2\mathcal{F}$. Pe măsură ce θ creşte, variaţia $\Delta\Phi$ în funcţie de lg i se depărtează de liniaritate, tinzînd spre o valoare limită, atinsă pentru condiţia $\theta = 1$ (fig. 8).

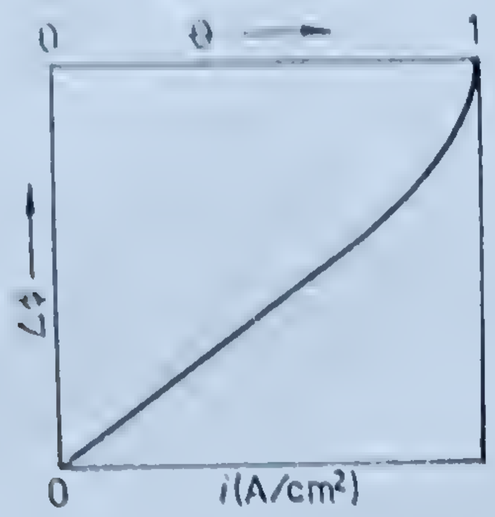


Fig. 8. Dependenţa de potenţial a fracţiei de acoperire şi a densităţii de curent, la o reacţie controlată de etapa de combinare atomică.

Efecte ale transportului de masă. Ecuaţia (23) este valabilă în condiţii de agitare energică sau la densităţi de curent relativ mici, cînd concentraţiile c_i^s de interfaţă nu diferă apreciabil de concentraţiile c_i^v din volumul soluţiei. Atunci cînd aceste condiţii nu sînt satisfăcute, se arată că relaţia (23) devine :

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_R^s}{c_R^v} \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - \frac{c_0^s}{c_0^v} \exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT) \right\} \quad (57)$$

Dependenţa $i - \eta$ exprimată de relaţia (57) este redată printr-o curbă, unde în ordonată se reprezintă raportul i/i_l. Se remarcă faptul că la supratensiuni anodice mari, curentul catodic este disparent şi la supratensiuni catodice mari densitatea de curent anodic este nulă. La valori mici şi mijlocii ale supratensiunii, densitatea de curent înregistrează o variaţie liniară şi respectiv exponenţială, iar la valori foarte mari, densitatea de curent se plafonează, la valorile limită, $i_{l,a}$ şi $i_{l,c}$, deoarece controlul vitezei (al fluxului de electroni la interfaţă) este preluat de transportul de masă reactivă din faza de volum spre interfaţă ; termenii c_0^s/c_0^v şi c_R^s/c_R^v depăşesc în pondere termenii exponenţiali din relaţia (57).

Reacţia de electrod în mai multe etape

Generalităţi. Să considerăm reacţia de reducere a ionilor de hidrogen în soluţie apoasă. După o analiză atentă a faptelor, se poate stabili că reacţia constă în următoarea succesiune de etape : difuzia ionilor H_3O^+ din volumul soluţiei la PHE al electrodului ; descărcarea ionilor H_3O^+ prin transfer de sarcină :

$$H_3O^+ + M(e^-) \rightarrow MH + H_2O\,;$$

formarea de molecule H_2 pe electrod : $2\,MH \rightarrow 2M + H_2$; formarea bulelor şi degajarea în atmosferă a hidrogenului. Evident, etapa de transfer de sarcină este esenţială în desfăşurarea procesului şi viteza sa poate fi determinantă pentru viteza procesului global, dar experienţa nu ne permite ignorarea celorlalte etape şi, în anumite condiţii, fiecare din ele poate deveni determinantă de viteză pentru procesul global. La abordarea reacţiilor de electrod complexe este intuitivă examinarea prealabilă a problemei formării cozilor sau şirurilor de aşteptare. Să presupunem o casă de bilete a unui cinematograf, spre care se îndreaptă oamenii ce intenţionează să vizioneze filmul programat ; la casa de bilete spectatorii obţin biletele şi informaţiile solicitate. Este evident că dacă viteza de sosire a spectatorilor depăşeşte viteza de deservire, are loc formarea unei cozi sau a unui şir de aşteptare. Fenomenul nu este izolat deoarece şirurile de aşteptare se întîlnesc la casele de bani ale magazinelor, în faţa semafoarelor ce dirijează circulaţia (şi oameni şi autovehicule), în sălile de aşteptare ale cabinetelor medicale, în unităţile industriale de asamblare a unor componente etc. În toate exemplele citate se observă afluenţa unor elemente către un centru de deservire, unde efectuarea serviciilor cerute necesită un anumit timp, responsabil eventual de formarea unei cozi. Observarea atît de frecventă a acestui fenomen, sub diferite ipostaze, a determinat elaborarea unei „teorii a cozilor" sau a „timpului de aşteptare", avînd ca obiect corelarea mărimii cozilor cu viteza de sosire şi cea de deservire şi urmărind minimizarea sau eliminarea şirurilor de aşteptare. Pentru aceasta se cere o atentă cercetare a centrului de deservire, care, în general, este destul de complex ; aproape invariabil el este constituit din subcentre. De exemplu, un aeroport intermediar poate fi asimilat cu un centru de deservire a avioanelor aflate în tranzit, alcătuit din următoarele subcentre : pistă de aterizare—decolare, ghişeu de taxare, serviciu de descărcare şi încărcare a pasagerilor şi a fractului, de alimentare a avionului cu combustibil etc. De fiecare dată cînd centrul de deservire conţine mai multe subcentre, se pune întrebarea : care dintre subcentre poartă responsabilitatea principală pentru formarea cozii ? Sau, cu alte cuvinte, care din subcentre determină viteza globală de deservire a centrului ? Aşa cum a fost prezentat, fenomenul formării cozilor poate fi util pentru analizarea proceselor de electrod. Considerînd interfaţa încărcată metal-soluţie drept un centru de deservire cu electroni care se scurg spre ea dinspre metal pentru a participa la reacţia de reducere catodică, aceasta din urmă se poate asimila cu seria de subcentre de deservire cu electroni. Dificultăţi de „deservire", cum ar fi condiţionările impuse de exemplul procesului de transfer prin efect tunel, pot determina formarea de cozi de electroni pe electrod, ceea ce se soldează cu mărirea excesului de sarcini q_M de pe electrod şi deci cu deplasarea potenţialului de la valoarea de echilibru. Prin urmare, supratensiunea este cauzată de şirul de electroni format pe electrod. Analog centrului complex de deservire, alcătuit din subcentre, reacţia de electrod este compusă dintr-o serie de etape elementare, cărora le revine rolul de subcentre de deservire. Înţelegerea acestui fapt şi cunoaşterea modului în care este posibil controlul factorilor care determină formarea cozilor de electroni oferă posibilitatea experimentatorului de a stăpîni sau chiar de a micşora supratensiunea.

Ecuaţia cinetică a reacţiei de electrod în mai multe etape. Reacţia de electrod în mai multe etape se poate asemăna cu un rezistor, a cărui rezistenţă faradaică este compusă din suma rezistenţelor corespunzătoare rezistorilor elementari (fig. 9). Într-un asemenea circuit, conductanţa globală,

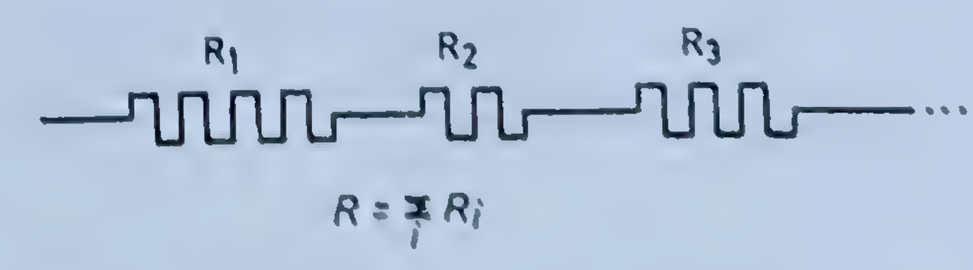


Fig. 9. Rezistenţa totală a unei reacţii de electrod

respectiv rezistenţa globală, este dată într-o primă aproximaţie de conductanţa cea mai mică, respectiv de rezistenţa cea mai mare. Din expresia rezistenţei $R_{M/S}$ derivată din relaţia (31) rezultă că aceasta depinde de densitatea curentului de schimb i_0. Aplicînd relaţia la fiecare etapă în parte, se poate afirma că etapa avînd cea mai mare rezistenţă (sau

cea mai mică conductanță) se caracterizează prin cea mai coborîtă valoare a densității de curent de schimb i_0. Prin urmare, curentul de schimb cel mai mic va determina curentul global al reacției de electrod. Cum, la rîndul său, i_0 este determinat de constanta de viteză k_0 și de concentrația speciei respective, C_R, din etapa respectivă, rezultă că încetineala unei etape și deci caracterul ei determinant de viteză pot avea drept cauze valori mici ale lui k_0 și C_R. Valori mari ale lui i_0 corespund unor supratensiuni coborîte. Ținînd seama de acest fapt, se poate afirma că supratensiunile tuturor etapelor pentru care densitățile de curent de schimb sînt mari au valori neglijabile. Considerînd numai una din etape determinantă de viteză (i_0 mic și η mare) și știind că mărimea lui η constituie o măsură a depărtării de la starea de echilibru, se poate afirma că toate etapele i, pentru care $\eta_{i\neq r} \to 0$, sînt în stare de cvasi-echilibru. Deci existența unei singure etape determinante de viteză impune în mod virtual starea de echilibru pentru celelalte etape. Revenind la formarea cozilor, se poate spune că într-o reacție în mai multe etape, etapa caracterizată prin cea mai coborîtă viteză de deservire (ceea ce echivalează cu minima conductivitate) va produce coada cea mai lungă și coada totală este un multiplu simplu al cozii de la etapa determinantă de viteză. Deci, în regim staționar, toate etapele se desfășoară cu viteza i_R a etapei determinante de viteză, astfel că valoarea totală a curentului net este:

$$i = z i_R \tag{58}$$

unde z este numărul etapelor de transfer monoelectronic din reacția de electrod. Aici este bine să se menționeze că, din punctul de vedere al fluxului de electroni prin interfață, fiecare etapă se poate considera paralelă cu celelalte (fig. 10). Deoarece:

$$i_R = \overleftarrow{i}_R - \overrightarrow{i}_R$$

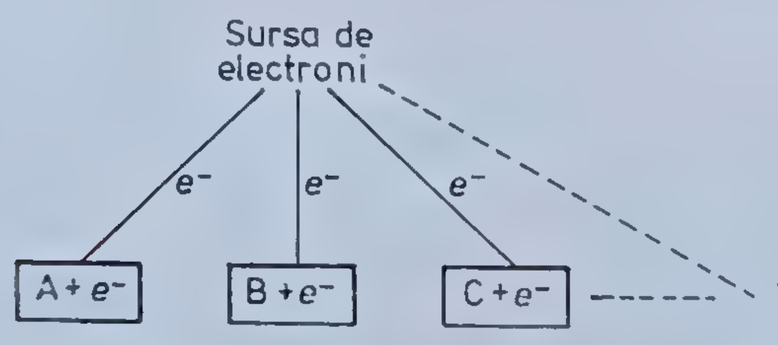


Fig. 10. La transferul polielectronic fiecare etapă se caracterizează printr-o valoare proprie a densității de curent.

rezultă că:

$$i = z(\overleftarrow{i}_R - \overrightarrow{i}_R). \tag{59}$$

Pentru stabilirea ecuației cinetice a reacțiilor în mai multe etape, trebuie găsite expresiile densităților de curent $\overrightarrow{i}_R$ și $\overleftarrow{i}_R$. Să considerăm reacția de electrod care se desfășoară în următoarea succesiune:

$$\begin{aligned}
&A + e^- \rightleftharpoons B && \text{(etapa 1)}\\
&B + e^- \rightleftharpoons C && \text{(etapa 2)}\\
&\vdots \qquad \vdots && \\
&P + e^- \rightleftharpoons R && (\text{etapa } \vec{\gamma})\\
&R + e^- \to S && \text{(etapa determinantă de viteză, edv)}\\
&S + e^- \rightleftharpoons T && (\text{etapa } \vec{\gamma})\\
&\vdots \qquad \vdots && \\
&Y + e^- \rightleftharpoons Z && (\text{etapa } z)
\end{aligned} \tag{60}$$

Transferul monoelectronic $R + e^- \to S$ constituie edv și este precedat de $\vec{\gamma}$ etape de transfer monoelectronic și urmat de $\overleftarrow{\gamma} (= z - \vec{\gamma} - 1)$ etape de transfer monoelectronic. Densitatea de curent i_r a edv se exprimă cu ecuația Butler-Volmer:

$$i_R = \mathcal{F}\vec{k}_{0,R}\, c_R \exp(-\beta \mathcal{F}\Delta\Phi/RT). \tag{61}$$

Întrucît specia R rezultă în urma unei serii de procese de transfer de sarcină, concentrația c_R va fi dependentă de potențial. Dar orice etapă ce precede sau succede edv se găsește într-o stare de cvasiechilibru, ceea ce permite să se scrie:

$$\vec{i}_1 \simeq \overleftarrow{i}_1,$$

$$\vec{i}_z \simeq \overleftarrow{i}_z$$

și, prin urmare, din egalitatea:

$$\mathcal{F}\vec{k}_{0,1}\, c_A \exp(-\beta \mathcal{F}\Delta\Phi/RT) = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{0,1}\, c_B \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)] \tag{62}$$

rezultă:

$$c_B = K_1 c_A \exp(-\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \tag{63}$$

unde $K_1 = \vec{k}_{0,1}/\overleftarrow{k}_{0,1}$. În mod analog:

$$c_C = K_2\, c_B \exp(-\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) = K_1 K_2 c_A \exp(-2\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \tag{64}$$

$$c_D = K_3\, c_C \exp(-\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) = K_1 K_2 K_3 c_A \exp(-3\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \tag{65}$$

și, final:

$$c_R = \left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A \exp(-\vec{\gamma}\mathcal{F}\Delta\Phi/RT). \tag{66}$$

Înlocuind valoarea lui c_R în ecuația (13) se obține:

$$\vec{i}_R = \mathcal{F}\vec{k}_{0,R}\left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A \exp[-(\beta + \vec{\gamma})\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)] =$$

$$= i'_{0,R} \exp[-(\beta + \vec{\gamma})\, \mathcal{F}\eta/RT)], \tag{67}$$

unde $i'_{0,R}$ indică faptul că viteza este de astă dată raportată la concentrația de produs inițial A și nu R; evident:

$$i'_{0,R} = \mathcal{F}\vec{k}_{0,R}\left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A \exp[-(\beta+\vec{\gamma})\, \mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]. \tag{68}$$

Asemănător, viteza reacției inverse, anodice, $S \to R + e^-$ se poate corela cu concentrația produsului final, z, prin egalitățile:

$$\overleftarrow{i}_R = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{0,R}\left(\prod_{i=z-\overleftarrow{\gamma}-1}^{z} K_i\right) c_z \exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT]. \tag{69}$$

sau:

$$\vec{i}_R = i'_{0,R} \exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\, \mathcal{F}\eta/RT], \tag{70}$$

unde

$$i'_{0,R} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{0,R}\left(\prod_{i=z-\overleftarrow{\gamma}-1}^{z} K_i\right) c_z \exp(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\, \mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT. \tag{71}$$

Introducînd valorile explicite ale lui $\vec{i}_R$ și respectiv $\overleftarrow{i}_R$ în (59) se ajunge la ecuația cinetică a reacției de electrod în mai multe etape:

$$i = z(\overleftarrow{i}_R - \vec{i}_R) = z i'_{0,R} \exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\, \mathcal{F}\eta\Phi/RT] -$$

$$- \exp[-(\vec{\gamma}+\beta)\, \mathcal{F}\eta/RT] \tag{72}$$

sau :

$$i = i_0 \exp[(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta)\,\mathcal{F}\eta/RT] - \exp[-(\overrightarrow{\gamma} + \beta)\,\mathcal{F}\eta/RT] \quad (73)$$

sau și :

$$i = i_0\{\exp[(z - \overleftarrow{\gamma} - \beta)\,\mathcal{F}\eta/RT] - \exp[-(\overrightarrow{\gamma} + \beta)\,\mathcal{F}\eta/RT]\},$$

deoarece $\overleftarrow{\gamma} = z - \overrightarrow{\gamma} - 1$ și :

$$i_0 = z i'_{0,R}. \quad (74)$$

La supratensiuni catodice mari, cînd $\eta \ll 0$ (reacție catodică netă) în egalitatea (73) se poate neglija cea dintîi exponențială; cînd $\eta \gg 0$ (reacție anodică netă), se poate neglija cel de al doilea termen exponențial. În domeniul micilor supratensiuni, ambii termeni exponențiali pot fi liniarizați prin dezvoltare în serie, cînd se obține :

$$i = z i'_{0,R}\left(\frac{z\mathcal{F}}{RT}\eta\right) = i_0\left(\frac{z\mathcal{F}}{RT}\eta\right), \quad (75)$$

unde mereu $z = \overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma} + 1$. Relațiile stabilite rămîn valabile și în cazurile cînd : a) înaintea sau și după edv au loc etape chimice, fără transfer de sarcină, și b) cînd edv este chimică și este precedată sau urmată de etape de transfer electronic. În cel de al doilea caz, numărul electronilor transferați după edv devine $z - \overrightarrow{\gamma}$; nu se va înregistra efect direct al potențialului asupra vitezei edv, ci numai indirect, exercitat asupra etapelor de transfer de sarcină ce preced edv.

Numărul stoechiometric. S-a stabilit că viteza globală a unei reacții este determinată de viteza celei mai lente ecuații (edv) și s-a acceptat în mod tacit că frecvența de repetare a acesteia este egală cu frecvența reacției globale, ceea ce nu este întotdeauna adevărat. Pentru a demonstra această afirmație este suficientă considerarea reacției de reducere a ionului hidroniu la molecula H_2. Fie, de exemplu, reacția de transfer electronic :

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O, \quad (76)$$

etapa determinantă de viteză. Dacă ea are loc o singură dată, se va produce un singur atom de hidrogen adsorbit. Cum molecula de hidrogen este biatomică, formarea ei necesită reacția :

$$2MH \rightarrow H_2 + 2M \quad (77)$$

și prin urmare sînt necesare două edv pentru a produce o singură dată reacția globală; se spune că schema de reacție are numărul stoechiometric $\nu = 2$ (Horiuti, 1939); ν arată corespondența dintre frecvența edv și a reacției globale. Prin introducerea numărului stoechiometric $\nu > 1$, se modifică și relația dintre η și i stabilită mai sus, valabilă pentru cazul particular $\nu = 1$. Situația se schimbă atunci cînd $\nu > 1$, deoarece de astă dată ν electroni se vor transfera în edv repetate de ν ori și restul de $(z - \nu)$ electroni, în etape rapide. Etapa determinantă de viteză $R + e^- \rightarrow S$ va trebui să se repete de ν ori dacă în cele $\overrightarrow{\gamma}$ etape precedente s-au format mai mult de o particulă R sau, dacă în etapele care urmează, $\overleftarrow{\gamma} = z - \overrightarrow{\gamma} - \nu$, sînt necesare mai multe particule S. Să considerăm reacția în mai multe etape $A + ze^- \rightarrow Z$, într-o variantă mai generală :

$$\begin{array}{lll} A + e^- \rightleftharpoons B & (1) & \\ B + e^- \rightleftharpoons C & (2) & \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots & & \\ P + e^- \rightleftharpoons R & (\overrightarrow{\gamma}) & \\ R + e^- \rightarrow S & \text{edv, repetată de } \nu \text{ ori} & (78) \\ S + e^- \rightleftharpoons T & (\overleftarrow{\gamma} = z - \overrightarrow{\gamma} - \nu r) & \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots & & \\ Y + e^- \rightleftharpoons Z & & \end{array}$$

unde r este numărul electronilor transferați în edv. Aplicînd legea acțiunii maselor la etapele de cvasi-echilibru, avem, ca și mai sus, egalitățile :

$$c_B = K_1 c_A \exp(-\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \quad (79)$$

$$c_C = K_2 c_B \exp(-\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) = K_1 K_2 c_A \exp(-2\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \quad (80)$$

$$c_D = \ldots = K_1 K_2 K_3 c_A \exp(-3\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \quad (81)$$

$$c_R^{\nu} = \left(\prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} K_i\right) c_A \exp(-\overrightarrow{\gamma}\,\mathcal{F}\Delta\Phi/RT), \quad (82)$$

și :

$$c_R = \left(\prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} K_i\right)^{1/\nu} c_A \exp(-\overrightarrow{\gamma}/\nu)\,(\mathcal{F}\Delta\Phi/RT). \quad (83)$$

Viteza $\overrightarrow{i}_R$ a edv devine :

$$\overrightarrow{i}_R = \mathcal{F}\overrightarrow{k}_{0,R} \prod_{i=1}^{\overrightarrow{\gamma}} (K_i c_A)^{1/\nu} \exp[(-\overrightarrow{\gamma}/\nu) \cdot \mathcal{F}\Delta\Phi/RT] \exp(-r\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \quad (84)$$

sau :

$$\overrightarrow{i}_R = i'_{0,R} \exp\{[-(\overrightarrow{\gamma}/\nu) + r\beta]\,\mathcal{F}\eta/RT\}. \quad (85)$$

Ținînd de relația dintre i_0 și i'_0 precum și de cea dintre i și i_R, avem :

$$\overrightarrow{i} = i_0 \exp\{[-(\overrightarrow{\gamma}/\nu) + r\beta]\,\mathcal{F}\eta/RT\}, \quad (86)$$

deoarece : $i'_{0,R} = i_0/z$ și $i = z i_R$. Același raționament poate fi aplicat reacției inverse :

$$\nu(S \rightarrow R + re^-),$$

cînd rezultatul devine :

$$c_S = \prod_{z-\overrightarrow{\gamma}-r}^{z} (K_i c_z)^{1/\nu} \exp[(\overleftarrow{\gamma}/\nu)\,\mathcal{F}\Delta\Phi/RT] \quad (87)$$

și, corespunzător :

$$\overleftarrow{i}_R = i'_{0,R} \exp\{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r - r\beta]\,\mathcal{F}\eta/RT\}, \quad (88)$$

sau :

$$\overleftarrow{i} = i_0 \exp\{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r - r\beta]\,\mathcal{F}\eta/RT\}; \quad (89)$$

curentul total $i = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i}$ va fi :

$$i = i_0\left\{\exp\left[\left(\frac{z-\overrightarrow{\gamma}}{\nu} - r\beta\right)\frac{\mathcal{F}\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\left(\frac{\overrightarrow{\gamma}}{\nu} + r\beta\right)\frac{\mathcal{F}\eta}{RT}\right]\right\} \quad (90)$$

au, alternativ :

$$i = i_0\left\{\exp\left[\left(\frac{\overleftarrow{\gamma}}{\nu} + r - r\beta\right)\frac{\mathcal{F}\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\left(\frac{\overrightarrow{\gamma}}{\nu} + r\beta\right)\frac{\mathcal{F}\eta}{RT}\right]\right\}. \quad (91)$$

Ecuațiile (90) și (91) sînt forme generale de exprimare a ecuației cinetice (Butler-Volmer) pentru o reacție în mai

multe etape. Termenii $[(z-\vec{\gamma})/\nu]-r\beta$ şi $(\vec{\gamma}/\nu)+r\beta$ se numesc coeficienţi de transfer şi se notează cu $\overleftarrow{\alpha}$ şi $\vec{\alpha}$:

$$\frac{z-\vec{\gamma}}{\nu}-r\beta=\overleftarrow{\alpha} \text{ şi } \frac{\gamma}{\nu}+r\beta=\vec{\alpha}. \quad (92) \text{ şi } (93)$$

Se observă că:

$$\vec{\alpha}+\overleftarrow{\alpha}=\frac{z}{\nu}. \quad (94)$$

Aceştia determină pantele curbelor Tafel la reacţiile în mai multe etape şi au o importanţă mare în determinarea mecanismului de reacţie. Cu ajutorul noilor simboluri ale coeficienţilor de transfer, se mai poate scrie:

$$i=i_0\{\exp(\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta/RT)-\exp[-(\vec{\alpha}\mathcal{F}\eta/RT]\} \quad (95)$$

şi se obţine astfel forma cea mai generală a ecuaţiei cinetice pentru reacţiile în mai multe etape; ea este de aceeaşi formă cu ecuaţia Butler-Volmer pentru reacţia de transfer monoelectronic şi este valabilă în aceleaşi condiţii ca relaţia (23). Intervenţia controlului exercitat de transportul de masă impune corectarea relaţiei în felul exprimat de relaţia (57). Compararea celor două ecuaţii duce la concluzia că rolul factorului de simetrie din reacţia de transfer monoelectronic este preluat de coeficientul de transfer. În tabelul 3 sînt daţi

Tabelul 3

Coeficienţii de transfer $\vec{\alpha}$ şi $\overleftarrow{\alpha}$ calculaţi pentru diverse mecanisme, în presupunerea că $\beta = 0{,}5$

$\vec{\gamma}$	r	ν	$\overleftarrow{\gamma}$	z	$\vec{\alpha}$	$\overleftarrow{\alpha}$
0	0	1	1	1	0	1,0
1	0	1	2	3	1,0	2,0
1	0	2	1	2	0,5	0,5
2	0	2	2	4	1,0	1,0
0	1	1	1	2	0,5	1,5
1	1	1	2	4	1,5	2,5
1	1	2	1	4	1,0	1,0
2	1	2	2	6	1,5	1,5

coeficienţii de transfer, calculaţi pentru anumite valori ale parametrilor $\vec{\gamma}$, r, ν, $\overleftarrow{\gamma}$ şi z.

Ordinul reacţiilor de electrod. Ordinul de reacţie al proceselor de electrod se defineşte analog cu ordinul reacţiilor chimice obişnuite. Se reaminteşte că ordinul global al unei reacţii chimice a cărei viteză este de forma:

$$-\frac{dc_A}{dt}=k\,c_A^a\,c_B^b\ldots c_L^l \quad (96)$$

şi se obţine prin însumarea exponenţilor concentraţiilor individuale; ordinul de reacţie n, în raport cu una din speciile reactante A, B,... sau L, este egal cu exponentul $a, b,\ldots$ sau l corespunzător, din expresia vitezei de reacţie:

$$\left(\frac{\partial \lg v}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}=n_j \quad (97)$$

Deoarece viteza reacţiilor de electrod se exprimă cu ajutorul densităţii de curent, sub forma unei ecuaţii de tip Butler-Volmer:

$$i=z(\vec{i}-\vec{i})=z\mathcal{F}(\vec{k}_{0,r}\,c_A^a\,c_B^b\ldots\exp(\vec{\alpha}\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)-$$
$$-\vec{k}_{0,r}\,c_{A_1}^{a_1}\,c_{B_1}^{b_1}\ldots\exp(-\vec{\alpha}\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)), \quad (98)$$

rezultă că fiecare reactant A, B... are un ordin de reacţie catodic $a_1, b_1\ldots$ şi altul anodic $a, b\ldots$ La potenţiale suficient de anodice pentru a se neglija reacţia în sens catodic, egalitatea (98) poate servi la exprimarea ordinelor de reacţie:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_A}\right)_{c_B,\,c_C\ldots,\,\Delta\Phi}=a \quad (99)$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_B}\right)_{c_A,\,c_D\ldots,\,\Delta\Phi}=b \quad (100)$$

La potenţiale suficient de negative pentru a neglija reacţia în sens anodic, ordinele electrochimice $a_1, b_1\ldots$ se vor defini prin:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{A_1}}\right)_{c_{B_1}\,c_{C_1}\ldots,\,\Delta\Phi}=a_1 \quad (101)$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{B_1}}\right)_{c_{A_1},\,c_{C_1}\ldots,\,\Delta\Phi}=b_1 \quad (102)$$

sau, în general:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\,\Delta\Phi}=n_{j,\text{anodic}} \quad (103)$$

şi:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\,\Delta\Phi}=n_{j,\text{catodic}}. \quad (104)$$

Se va reţine că, în afara concentraţiilor, la definirea ordinului reacţiilor de electrod, se menţine constantă şi căderea de potenţial $\Delta\Phi$ de la interfaţă. Studiul vitezelor de reacţie în funcţie de concentraţia speciei oarecare j, la supratensiune η constantă, conduce la ecuaţii asemănătoare cu (103) şi (104), dar evident nu identice cu ele. Aceasta reiese, de exemplu, din logaritmarea contribuţiei anodice din ecuaţia lui Butler-Volmer şi ţinînd seama de relaţia $\Delta\Phi=\Delta\Phi_e+\eta$:

$$\lg\overleftarrow{i}=\lg z\,\mathcal{F}\overleftarrow{k}_r+n_{j,\text{anodic}}\Sigma\lg c_j+\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\Delta\Phi_e}{RT}+\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta}{RT}. \quad (105)$$

Derivînd în raport cu $\lg c_j$ la η constant, se obţine:

$$\left(\frac{\partial \lg\overleftarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\,\eta}=n_{j,\text{anodic}}+\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j},\,\eta} \quad (106)$$

Prin urmare, derivata densităţii de curent în funcţie de concentraţie, la supratensiune constantă, nu va fi egală cu ordinul reacţiei electrochimice, deoarece expresia mai conţine şi un termen în $\Delta\Phi_e$, mărime ce depinde de concentraţia c_j. Analog se pot obţine ecuaţiile care exprimă derivata lui $\lg i_0$ în funcţie de concentraţie:

$$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}=n_{j,\text{anodic}}+\frac{\alpha\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}} \quad (107)$$

sau încă:

$$n_{j,\text{anodic}}=\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}-\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\alpha\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_i}\right)_{c_{i\neq j}}. \quad (108)$$

Pentru reacţia în sens catodic, expresia este similară:

$$n_{j,\text{catodic}}=\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}}-\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\Delta\Phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c\neq j}. \quad (109)$$

întocmai ca în cinetica chimică, ordinul de reacţie nu reflectă în mod necesar şi molecularitatea edv sau stoechiometria reacţiei globale; termenii de concentraţie nu se referă la speciile reactante din edv; concentraţiile speciilor date pot avea exponenţi diferiţi pentru reacţiile în sens catodic şi anodic; în sfîrşit, viteza de reacţie poate fi influenţată de concentraţiile unor specii care nu apar în reacţia globală. Ultima constatare poate fi generalizată pentru toate cazurile în care speciile formate în suita de reacţii ce precedă edv se consumă sau în etapele care urmează edv sau în acestea. Adeseori asemenea specii sînt ionii OH^- sau H^+, care exprimă o viteză dependentă de *p*H şi nu sînt cuprinse în reacţia globală. În ceea ce priveşte condiţia $\Delta\Phi$ = constant, ce trebuie respectată la determinarea ordinului de reacţie, ea este echivalentă cu condiţia menţinerii constante a potenţialului de electrod ε, raportat la un standard oarecare (de exemplu EHN). De aceea, determinarea practică a ordinului de reacţie în raport cu specia *j* se reduce la măsurarea densităţilor de curent corespunzătoare la diferite concentraţii de specie *j*, la potenţial de electrod ε determinat şi la concentraţii constante de specii $i \neq j$. Potenţialul de electrod ε trebuie ales destul de depărtat de potenţialul de echilibru, pentru ca legea exponenţială a variaţiei dintre potenţial şi concentraţie să fie valabilă atît la concentraţia cea mai mare aleasă în reacţia în sens anodic a speciei date, cît şi la concentraţia minimă din reacţia în sens catodic. Trebuie să se menţioneze faptul că în derivările de mai sus s-a acceptat în mod tacit că modificarea de concentraţie a speciei în raport cu care se determină ordinul de reacţie nu afectează potenţialul de la interfaţa metal-soluţie, sau că $\Delta\Phi = \Delta_{M,PHE}\Phi$ = const. Aceasta este valabilă numai atunci cînd concentraţia ionilor în stratul dublu rămîne ridicată şi neschimbată în cursul variaţiei de concentraţie a speciei cercetate şi se poate realiza practic prin păstrarea constantă a forţei ionice în soluţia de electrolit, adăugînd sistemului un suport electrolitic neparticipant la reacţia de electrod. O altă cale posibilă de determinare a ordinului de reacţie o constituie urmărirea dependenţei de concentraţie a densităţii de curent de schimb, cu ajutorul ecuaţiilor (108) şi (109). Ea prezintă însă un dezavantaj important şi anume: pentru a determina dependenţa potenţialului reversibil $\Delta\Phi$ de concentraţia unei specii date, este necesară cunoaşterea reacţiei globale. Dacă reacţia globală nu este cunoscută, vitezele de reacţie se pot determina numai din dependenţa de concentraţie a densităţii de curent, la potenţial constant. Acelaşi dezavantaj se semnalează şi la determinarea ordinelor de reacţie din dependenţa de concentraţie a densităţii de curent la supratensiune constantă, deoarece numai cunoscînd reacţia globală se poate calcula cel de al doilea termen al ecuaţiei (107). Acestea sînt principalele motive pentru care ordinele de reacţie electrochimice sînt definite la $\Delta\Phi$ constant şi nu la supratensiune η constantă.

Metode de investigare a reacţiilor de electrod.

Metode electrochimice. În general, un studiu de cinetică electrochimică îşi propune determinarea mecanismului şi a vitezei de reacţie în funcţie de concentraţia reactanţilor, a intermediarilor şi de alţi parametri. Cinetica electrochimică foloseşte densitatea de curent ca măsură a vitezei de reacţie, deoarece ea se măsoară precis şi rapid, ceea ce constituie un avantaj considerabil. De asemenea, este posibilă modificarea energiei de activare a procesului, prin modificarea căderii de potenţial la interfaţa electrod/electrolit. Astfel, electrochimistul are posibilitatea de a găsi $\Delta E^{\neq} = f(\Delta\Phi)$ şi de a identifica etapele procesului fără a modifica natura sistemului aflat în studiu. În afara diverselor etape chimice, cinetica de electrod trebuie să cuprindă şi aprecieri asupra transportului de masă spre şi dinspre electrod, electrosorbţia tuturor componentelor etc. Mai mult, din cauza sarcinii lor electrice, ionii se vor repartiza neuniform în faza superficială şi în cea de volum. Acest lucru este cu deosebire evident în zona adiacentă electrodului, unde se formează stratul dublu electric care influenţează puternic comportamentul întregului sistem electrochimic. Concret, investigarea unui proces de electrod are ca obiectiv determinarea următorilor parametri: ordinul de reacţie n_j în raport cu specia *j*; constanta de viteză de reacţie k_t, respectiv $k_{0,t}$ pentru condiţii standard; coeficientul de simetrie β (transfer monoelectronic), respectiv coeficientul de transfer α (transfer polielectronic); numărul stoechiometric; densitatea de curent de schimb, i_0; fracţia de acoperire θ şi energetica fenomenului de electrosorbţie (v. *Electrosorbţie*).

Importanţa purificării sistemului. Acurateţea rezultatelor într-un studiu cinetic este condiţionată de puritatea sistemului electrochimic (electrozi, electrolit, celulă). Pentru a ilustra importanţa purităţii sistemelor investigate este suficient să amintim că un monostrat, alcătuit din 10^{12}—10^{15} molecule/cm^2 de suprafaţă reală, este decelabil prin mijloacele actuale de investigare. Concentraţii ceva mai mari de impurităţi se admit numai la cercetările efectuate cu electrod de Hg, picător sau nu, a cărui suprafaţă se regenerează continuu sau la electrochimia în strat subţire. Metodele primare de purificare sînt distilarea fracţionată, recristalizarea, extracţia etc. Aceste metode sînt pe larg folosite, fiind apoi urmate de o preelectroliză (10 — 1 000 h) la potenţial controlat, mai anodic sau mai catodic decît cel corespunzător potenţialului maxim la care se va face studiul cinetic. În acest fel se realizează extragerea impurităţilor reductibile sau oxidabile pînă la concentraţii reziduale de 10^{-2} mol/l. Neelectroliţii se îndepărtează prin adsorbţia pe cărbune activ, fiert în prealabil 6 luni (!) în aparatul Soxhlet cu HCl conc şi spălat apoi cu apă demineralizată pînă la liber de Cl^-. Timpul de preelectroliză se calculează conform teoriei lui Bockris şi Conway („J. Sci. Instr.", 25, 283, 1948). Alegerea electrodului pentru preelectroliză este o problemă dificilă, deoarece s-a constatat că pînă şi utilizarea anodului de Pt induce efecte electrocatalitice parazite, din cauza dizolvării acesteia. Acolo unde este posibil, se recurge la două tipuri de electrozi diferiţi. Trebuie să se menţioneze că foarte mulţi cercetători au obţinut date contradictorii pentru procese identice, deşi s-au luat măsuri pentru o temeinică purificare.

Clasificarea metodelor electrochimice. Studiul electrochimic al reacţiilor de electrod recurge la scoaterea din echilibru a interfeţei electrod/electrolit prin una din următoarele căi: potenţiostatic, cînd se perturbă potenţialul într-o formă constantă şi se urmăreşte răspunsul sistemului sub formă de curent (cronoamperometrie), sarcină (cronoculometrie) sau impedanţă; galvanostatic, cînd se perturbă curentul şi se urmăreşte răspunsul de potenţial (cronopotenţiometrie) şi cantitatea de electricitate; culostatic, cînd prin interfaţă se trece o cantitate constantă de electricitate şi se urmăreşte curentul sau/şi potenţialul (tabelul 4).

Metodele de investigare se pot clasifica şi în metode de stare staţionară şi nestaţionară (de tranziţie).

Tabelul 4

Metode de studiu a proceselor de electrod

Nr. crt.	Variabila perturbată	Denumirea	Variabila urmărită	Denumirea
1	Potențial	Potențiostatică (polarografie, voltametric *)	a) Curent	Cronogalvanometrie (Cronoamperometrie)
			b) Sarcină	Cronoculometrie
2	Curent	Galvanostatică	Potențial	Cronopotențiometrie
3	Sarcină	Culostatică	a) Potențial	Cronopotențiometrie
			b) Curent	Cronogalvanometrie

* În paranteză se dau denumirile echivalente.

Metodele de stare staționară impun constanța în timp a fluxului de sarcină, a proceselor chimice cuplate, a structurii electrodului și a zonelor adiacente acestuia. Deoarece dezideratele de mai sus nu sînt satisfăcute decît foarte rar se recurge la metodele de stare nestaționară. Azi se cunosc peste 100 de metode de stare staționară și nestaționară, din care cele mai importante sînt redate în tabelul 5.

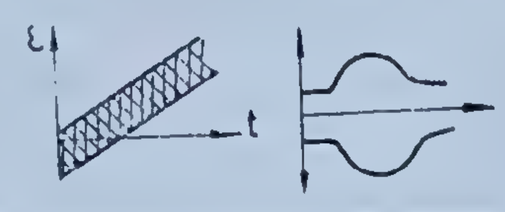
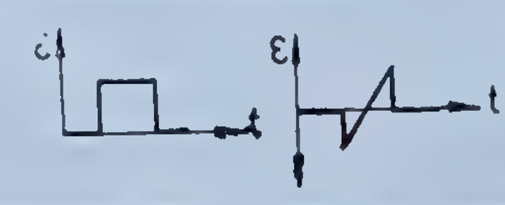
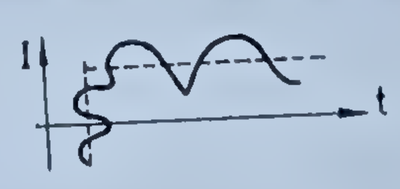
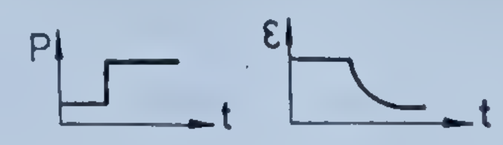
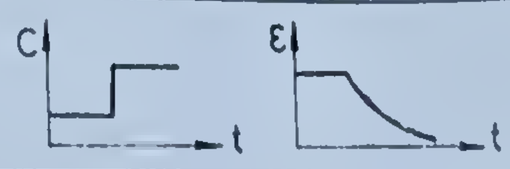
Tabelul 5

Metode electrochimice de investigare a cineticii de electrod

Nr. crt.	Metoda	Variabila controlată	Variabila urmărită	k_{max} (cm · s^{-1})	Observații
A. 1	STARE STAȚIONARĂ Potențiostatică directă			10^{-2}	Instrumentație relativ simplă. Se baleiază suficient de încet pentru a nu genera stări tranzitorii
2	Galvanostatică directă			10^{-2}	Idem. Reproductibilitatea suprafețelor, critică
3	Galvanostatică indirectă			10^{-2}	Idem. Prin întrerupere se poate identifica IR fără Luggin
B. 4	STARE NESTAȚIONARĂ Salt unic de potențial			1	Căderea IR între ES* și ER** trebuie să fie unică. Necesită corecții pentru încărcarea stratului dublu
5	Salt dublu de potențial			1	Se pot studia procese avînd intermediari cu viață scurtă
6	Variație rectangulară periodică			1	Tratarea teoretică dificilă. Se pot studia reacții paralele

*) Electrod de studiat
**) Electrod de referință

Tabelul 5 (continuare)

1	2	3	4	5	6
7	Voltametrie ciclică			10^{-1}	Tratarea teoretică dificilă. Se obţin informaţii preţioase cu intermediari numeroşi
8	Impuls unic de curent			1	Instrumentaţie simplă. Necesită corecţii
9	Impuls dublu de curent			10	Instrumentaţie complexă. Primul puls aduce sistemul la $d\varepsilon/dI = 0$; la al doilea puls se face măsurătoarea
10	Măsurarea impedanţei la potenţial reversibil			10	Instrumentaţie medie. Se pot atinge frecvenţe de 10 Hz
11	Măsurarea de impedanţă în curent alternativ cu rampă de curent continuu			1	Analiză teoretică dificilă. Permite obţinerea de informaţii cu privire la variaţia electrosorbţiei în stratul dublu
12	Reflectometrie intermitentă			10	10 Hz. Necesită celule electrochimice pretenţioase
13	Redresare şi distorsionare faradaică			10	Necesită echipament foarte sofisticat
14	Salt de presiune			1	Se pot studia reacţii foarte rapide la conductibilităţi foarte mici
15	Perturbare de concentraţie			10^{-1}	Idem

a) *Metode de stare staţionară directe şi indirecte.* Cronologic, metodele directe au fost cele dintîi utilizate pentru cercetarea cineticii proceselor de electrod. Ele au la bază perturbarea controlată a sistemului (interfeţei), suficient de lentă pentru ca sistemul să se afle mereu în echilibru, şi urmărirea răspunsului într-o altă variabilă. Principalele metode, denumite după variabila perturbată, sînt următoarele: potenţiostatică; galvano-(ampero)-statică; culostatică. Alegerea metodei folosite depinde de o serie de factori, cum sînt tipul funcţiei $\eta = f(I)$, natura procesului studiat, dotarea laboratorului etc. Indiferent de metodă, se recurge la celula cu trei electrozi, legaţi în două circuite separate. Atunci cînd se lucrează la curenţi suficient de mici pentru ca să se păstreze caracterul reversibil al electrodului de referinţă şi cu electroliţi buni conductori pentru a se neglija căderea ohmică dintre electrozi, electrodul de referinţă poate deveni electrod auxiliar sau contraelectrod (CE). Pentru a elimina influenţa distanţei Luggin — electrod de studiat, unii autori recomandă repetarea măsurătorii pentru cîteva distanţe şi extrapolare la zero. În anumite situaţii, controlul difuziv asupra procesului studiat este indezirabil şi, pentru diminuarea lui, în montajele clasice, se recurge la convecţia forţată sau la facilitarea convecţiei naturale. O cale mai nouă este electrochimia în strat subţire sau microelectrochimia, care constă în poziţionarea

ES și CE la distanțe de ordinul micronilor; în acest fel, volumul global de electrolit folosit este de 10^{-5} — 10^{-6} l. Poziția electrodului de referință diferă de cea din celula electrochimică obișnuită, din cauza impedimentelor geometrice, precum și a celor hidrodinamice. Metoda permite abordarea soluțiilor cu un conținut mai ridicat de impurități, iar baza teoretică a voltametriei liniare în strat subțire este mai simplă decît cea a polarografiei convenționale și se utilizează cu bune rezultate în procese complexe, avînd un mare grad de ireversibilitate. În soluțiile în care căderea ohmică este mai mare sau o capilară Luggin este indezirabilă din motive hidrodinamice, se recurge la metoda indirectă a întreruperii periodice a curentului, pentru identificarea și compensarea electronică a căderii ohmice. Aceasta presupune un control galvanostatic al procesului. Principiul constă în trecerea prin celulă, într-un interval de timp destul de lung, a unui curent constant, pînă la instalarea stării staționare, după care el se întrerupe, măsurîndu-se permanent potențialul. La întreruperea curentului, căderea ohmică dispare practic instantaneu ($\sim 10^{-12}$ s), în timp ce polarizările datorate supratensiunilor de activare și de transport se mențin timp îndelungat. Un osciloscop, cu răspuns rapid, permite vizualizarea componentelor supratensiunii, iar un compensator electronic adaugă automat un potențial ce compensează căderea IR de pe celulă; astfel de compensatoare se construiesc curent și se pot comercializa în diverse variante (fig. 11).

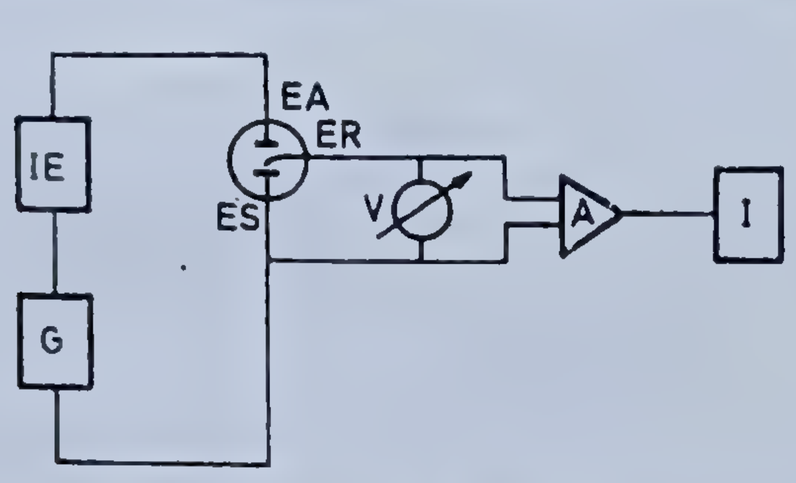


Fig. 11. Montaj utilizat la metoda întreruperii:
IE — întrerupător electronic; G — galvanostat, ES — electrod de studiat; EA — electrod auxiliar, ER — electrod de referință, V — voltmetru electronic; A — amplificator, I — înregistrator.

Întreruperea se poate face o singură dată sau, de preferință repetat, pentru ajustarea continuă a compensării. Variația supratensiunii, după întrerupere, depinde de timp, după relația:

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 = \frac{\nu RT}{\alpha zF} \ln(Gt) \qquad (110)$$

unde η_0 este supratensiunea în momentul întreruperii, $G = \frac{i}{C}\frac{\alpha}{\nu}\frac{z\mathcal{F}}{RT}$, t — timpul, i — densitatea de curent în momentul ce precede întreruperea de curent, iar C — capacitatea stratului dublu (fig. 12). Metoda nu se poate aplica electrozilor poroși din cauza neuniformității densității de curent de pe suprafața lor.

b) *Metode de stare nestaționară. Efectul încărcării stratului dublu.* În condiții de stare nestaționară, o fracțiune însemnată a curentului măsurat de ampermetru se datorează încărcării straturilor duble de la cei doi electrozi și mai mulți autori au calculat intensitatea acestui curent nefaradaic $I_n\mathcal{F}$, cu egalitatea:

$$I_n = C\frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (111)$$

și au scăzut-o din valoarea globală a intensității de curent, deși Delahay a arătat că o asemenea aditivitate nu există.

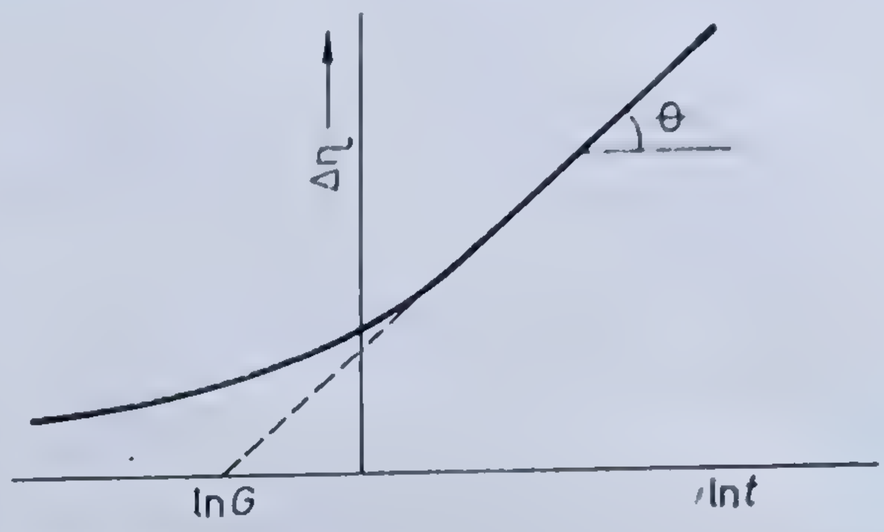


Fig. 12. Informații oferite de metoda întreruperii.

b.1) *Metode de perturbare a potențialului. Cronogalvanometrie (Cronoamperometrie).* Dacă deplasarea potențialului s-ar face instantaneu, prin celulă ar trebui să treacă un curent infinit, datorită încărcării stratului dublu. De fapt, curentul este limitat din cauza timpului finit ce-l necesită potențiostatul pentru deplasarea potențialului (fig. 13). Răspunsul de curent

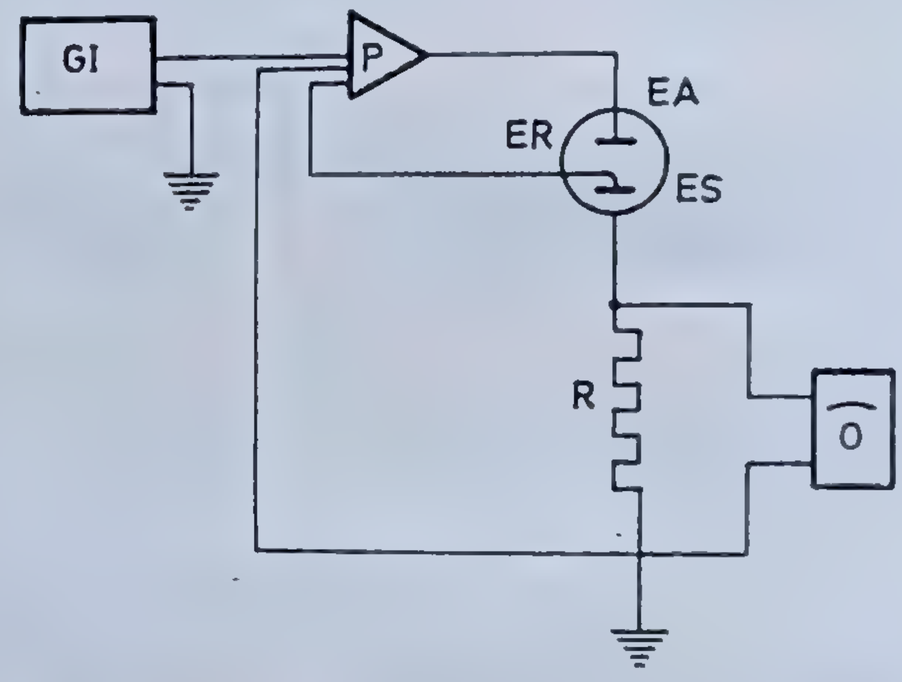


Fig. 13. Montaj pentru metoda saltului de potențial în varianta cronogalvanometrică:
GI — generator de impulsuri, P — potențiostat, R — rezistență, O — osciloграf catodic.

și dependența curentului de timp, după o perturbație de potențial, au fost stabilite pentru cazul difuziei la electrozi plani. Densitatea de curent în timpul tranziției este dată de ecuația:

$$i = i_0\left[\exp\left(\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta}{RT}\right)\right] A(t) \qquad (112)$$

unde:

$$A(t) = \exp(\lambda^2 t)\operatorname{erf}(\lambda t^{\frac{1}{2}}) \qquad (113)$$

iar:

$$\lambda = \frac{i_0}{z\mathcal{F}}\left[\frac{1}{c_0 D_0^{\frac{1}{2}}}\exp\left(-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}\eta}{RT}\right) + \frac{1}{c_R D_R^{\frac{1}{2}}}\exp\left(\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta}{RT}\right)\right]. \qquad (114)$$

Dar, la reacții rapide, dependența lui i de t nu se mai respectă în felul exprimat de relația (112), din cauza comportamentului neliniar al stratului dublu.

Cronoculometrie. După o perturbare de potențial, răspunsul sistemului se poate urmări și în funcție de cantitatea de electricitate, cu ajutorul unui circuit electronic integrator. Ecuația care dă cantitatea de electricitate ce traversează celula, după aplicarea impulsului în funcție de timp, este următoarea :

$$Q = \frac{b}{\lambda^2}\left[\exp(\lambda^2 t)\operatorname{erf}(\lambda t^{\frac{1}{2}}) + 2\lambda\left(\frac{t}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right], \quad (115)$$

unde :

$$b = z\mathcal{F}(\vec{k}_0)c_0\exp - \frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_0), \quad (116)$$

iar

$$\lambda = k_0\left\{\frac{1}{D_0^{\frac{1}{2}}}\exp\left[-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_0)\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{D_R^{\frac{1}{2}}}\exp\left[\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}(\varepsilon - \varepsilon_0)\right]\right\}; \quad (117)$$

pentru valori mari ale lui t se poate scrie ecuația simplificată :

$$Q = \frac{2b}{\lambda}\left(\frac{t}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{b}{\lambda^2}. \quad (118)$$

Montajul folosit este schematizat în figura 14.

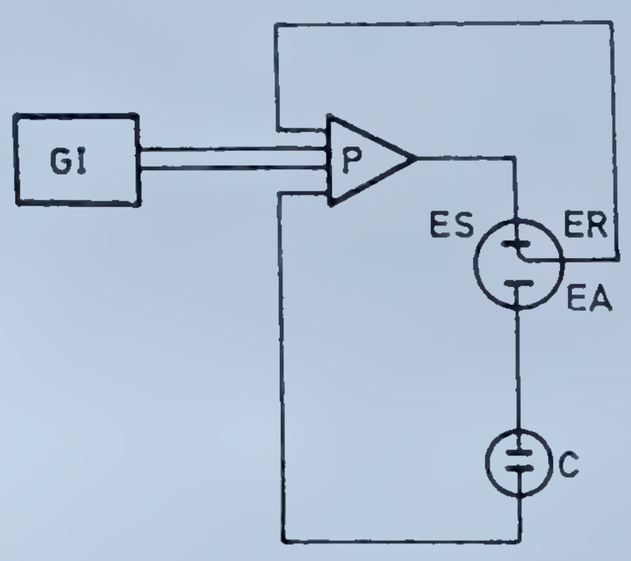


Fig. 14. Montaj utilaj pentru metoda saltului de potențial în varianta cronoculometrică :
GI — generator de impulsuri ; P — potențiostat, C — culometru.

Saltul de tensiune între ES și CE. Vielstich și Delahay au descris o metodă mai simplă, constînd în aplicarea unui salt de tensiune de circa 5 mV unei celule alcătuite dintr-un ES aflat inițial în echilibru și un contraelectrod avînd aria mult mai mare decît ES ; în aceste condiții se poate presupune că întreg saltul de tensiune se aplică ES. Ca răspuns, se urmărește $I = f(t)$ pe ecranul unui osciloscop. Ecuația care descrie variația temporală a densității de curent este :

$$i = -\Delta V\left(\Omega + \frac{RT}{z\mathcal{F}i_0}\right)^{-1}\exp(\lambda^2 t)\operatorname{erf}(\lambda\sqrt{t}), \quad (119)$$

unde :

$$\lambda = \left[z\mathcal{F}\left(\frac{1}{i_0} + \frac{z\mathcal{F}}{RT}\Omega\right)\right]^{-1}\left(\frac{1}{c_0 D_0^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{c_R D_R^{\frac{1}{2}}}\right); \quad (120)$$

$\Delta V = \eta - i\Omega$, iar Ω este rezistența totală a celulei multiplicată cu suprafața electrodului.

Voltametrie ciclică. Este o metodă nestațională, alternativă, a polarografiei, și constă în urmărirea răspunsului de curent pe care-l dă electrodul studiat, aflat în soluție neagitată, și al cărui potențial este modificat ciclic (semnal de excitare). Electrodul de studiat este cuplat cu un electrod de referință, față de care se exprimă potențialul înscris în abscisă. Semnalul, programat, constă dintr-un baleiaj liniar de potențial avînd formă triunghiulară (fig. 15). Viteza de baleiaj se obține

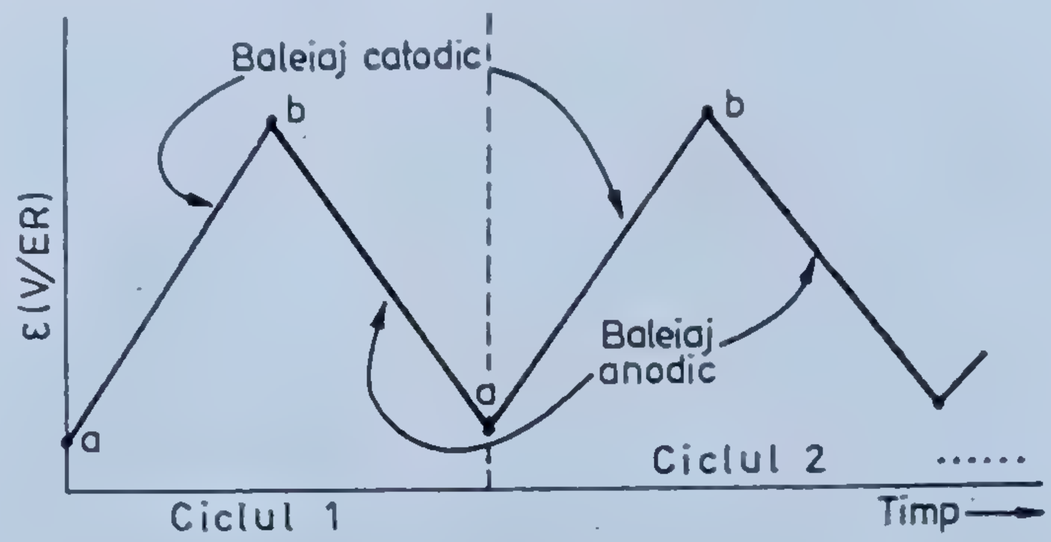


Fig. 15. Baleiaj triunghiular în voltametria ciclică :
ER — electrod de referință ; a, b — potențiale de inversare (comutare).

prin raportarea la timp a domeniului de potențial cuprins între două comutări (de exemplu 1 000 mV/s — 50 mV/s) și se poate varia în limite largi. Modificarea curentului înscris în ordonată în funcție de baleiajul de potențial reprezintă voltamograma (fig. 16). Reducerea este inițiată în zona r,

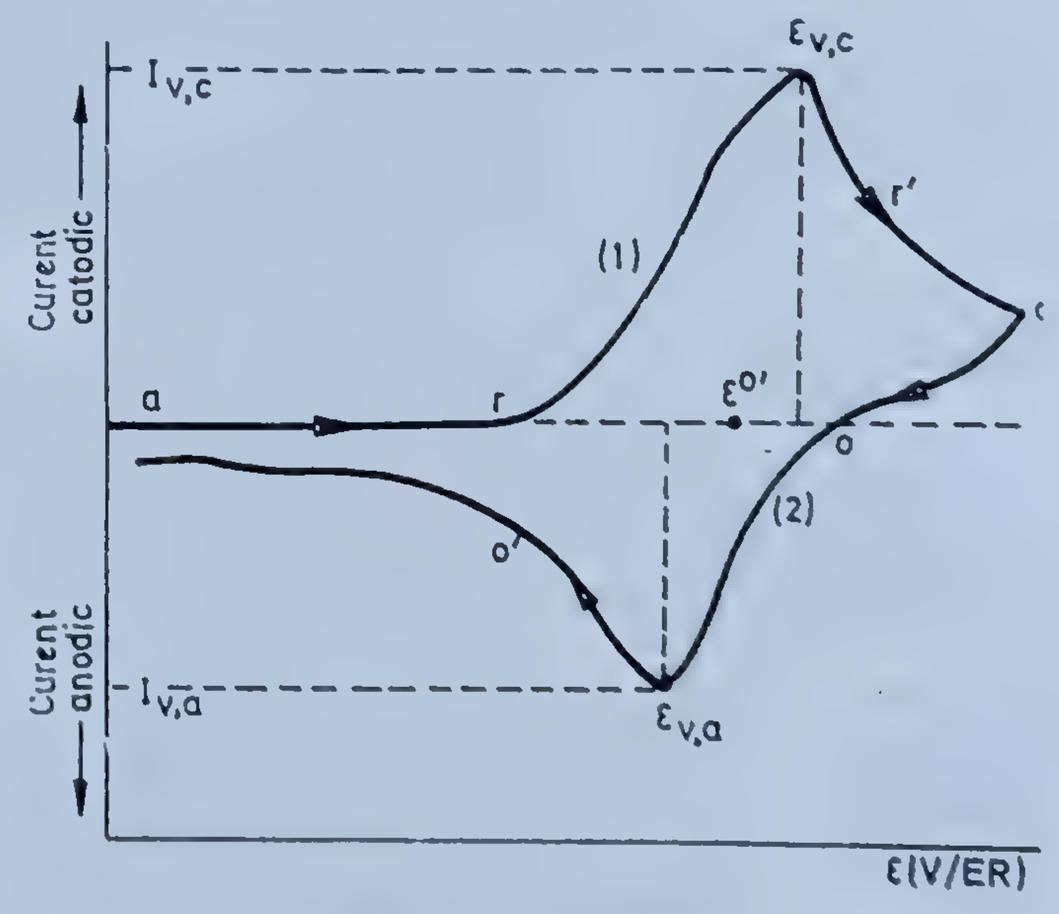


Fig. 16. Voltamogramă :
$\varepsilon_{v,c}$, $\varepsilon_{v,a}$ — potențiale de vîrf catodic și anodic ; $\varepsilon^{o'}$ — potențial normal standard formal, situat la media celor două potențiale de vîrf ; (1) — buclă catodică ; (2) — buclă anodică ; $I_{v,c}$, $I_{v,a}$ — intensitatea de vîrf catodică și anodică.

iar oxidarea în zona o a voltamogramei ; declinul înregistrat în zona r' și respectiv o' denotă epuizarea speciei electroactive la interfață (în r' specia oxidată, iar în o' specia redusă).

Curenții de vîrf $I_{v,c}$ și $I_{a,c}$ se obțin prin prelungirea zonei a, obținînd linia de bază (întreruptă), de pe care se trasează perpendicularele ce trec prin maximele catodic și anodic. Abscisele $\varepsilon_{v,c}$ și $\varepsilon_{v,a}$ sînt cu atît mai apropiate cu cît transferul de sarcină e mai rapid (reversibil). Numărul z al electronilor schimbați în procesul de electrod se obține prin raportarea la $\Delta\varepsilon_v$ a valorii 0,059 ; $z = 0{,}059/\varepsilon_{v,a} - \varepsilon_{v,c}$. La sistemele ireversibile, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{v,a} - \varepsilon_{v,c}$ crește, depășind 0,059 (pentru transferul monoelectronic) sau $z \times 0{,}059$ (pentru transferul a z electroni). Intensitatea de vîrf $I_{v,c}$ a celei dintîi bucle catodice se calculează cu relația Randles-Sevcik : $I_{v,c} = 2{,}69 \cdot 10^5 z^{\frac{3}{2}} S D^{\frac{1}{2}} c v^{\frac{1}{2}}$, unde S este suprafața electrodului în cm², D — coeficientul de difuzie ($cm^2 \cdot s^{-1}$), c — concentrația în moli/cm³ și v — viteza de baleiaj în V/s. Voltametria ciclică se efectuează cu aparatura schițată în fig. 17 ; semnalele emise de generator sînt transmise prin potențiostat celulei cu 3 electrozi. Răspunsul este transmis prin intermediul convertorului curent-tensiune (voltaj) spre înregistrare, efectuată osciloscopic (oscilografic) sau cu un înregistrator XY. Alegerea înregistratorului este decisă de viteza de baleiaj (impusă, la rîndul ei, de viteza reacției urmărite) : la viteze mici ($v \leqslant 500$ mV/s) — înregistrator XY, iar la viteze mari ($v \leqslant 100$ V/s) — osciloscop cu imagine remanentă. Electrodul de Hg este bun pentru explorări în domeniul catodic, iar Pt, Au și diverse variante de grafit, potrivite pentru domeniul anodic. Voltametria ciclică se dovedește a fi cea mai versatilă tehnică de investigare a interfeței electrodice, deși valoarea ei este mai degrabă calitativă. Se impune prudență în interpretarea unor parametri termodinamici ($\varepsilon^{0'}$), din cauza controlului cinetic al procesului de electrod. Cea mai valoroasă utilizare constă în decelarea reacțiilor chimice omogene, cuplate cu etapele de transfer de sarcină. Voltametria ciclică generează specii de-a lungul uneia din buclele de baleiaj care se pot evidenția în cursul baleiajului următor. Oferă informații despre fenomenul de electrosorbție (v. *Electrosorbție*).

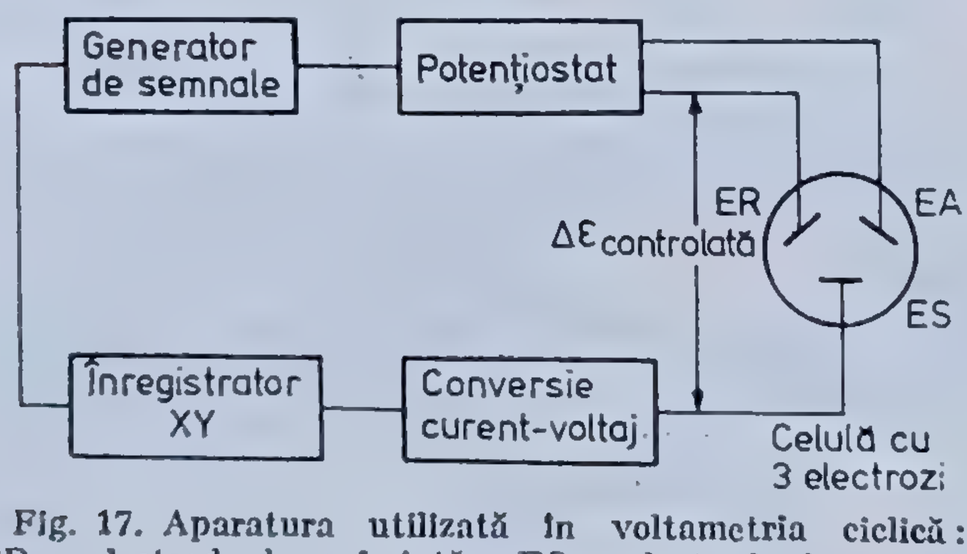


Fig. 17. Aparatura utilizată în voltametria ciclică : ER — electrod de referință ; ES — electrod de studiat ; EA — electrod auxiliar.

Electrodul disc rotitor. O altă cale de obținere a unor condiții de difuzie bine definite o constituie utilizarea electrodului în formă de disc rotitor (fixat cu material inert — teflon, PVC) introdus în tehnica electrochimică de Levici. Metoda (fig. 18) permite folosirea unui electrod solid pentru măsurători analoage celor efectuate cu electrodul picător de mercur și constă dintr-un disc de metal rotitor în jurul centrului său, avînd una din fețe expusă către soluție. Datorită rotirii, soluția este pusă în mișcare, scurgîndu-se pe suprafața discului. Rezolvarea matematică a problemei difuziei convective conduce la următoarea expresie a intensității de curent limită :

$$I_l = 0{,}62 z \mathcal{F} s D_0^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{\frac{1}{2}} c_0^v, \qquad (121)$$

unde s este suprafața discului ; ν — viscozitatea cinematică a soluției, iar ω — viteza unghiulară a discului. Se observă că termenul I_l este independent de timp ; pe lîngă aceasta, el este foarte stabil și poate fi ușor calculat. Un alt avantaj îl constituie faptul, deja menționat, că pe electrodul rotitor se pot studia atît reacții catodice cît și anodice, dacă metalul

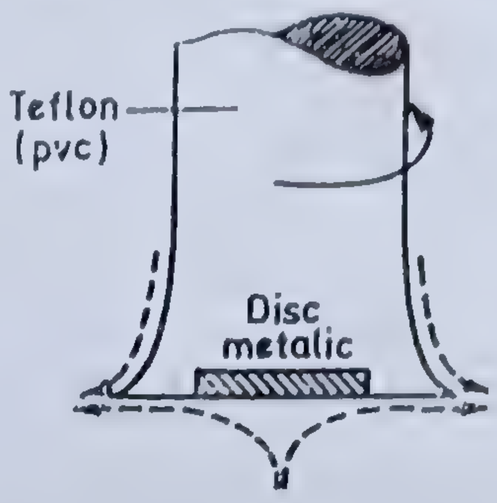


Fig. 18. Electrodul disc rotitor. Săgețile punctate indică fluxul lichidului produs de rotație.

din care se confecționează este judicios ales. O altă realizare a școlii sovietice de electrochimie (Frumkin și Levici) o constituie ansamblul disc rotitor — inel concentric, fixate pe același suport inert de masă plastică (fig. 19). Dacă pe discul rotitor se desfășoară o reacție de electrod oarecare, eventualele specii intermediare adsorbite pe disc vor fi proiectate parțial pe inelul exterior. Polarizînd inelul la valori potrivite, este posibilă atragerea intermediarilor și înregistrarea lor sub formă de curent, corespunzător reacției de electrod pe care ei o suferă pe electrodul inelar. Valoarea metodei constă în aceea că permite obținerea de informații relativ la radicalii prezenți pe suprafața electrodului, dacă ei sînt parțial și slab adsorbiți pe aceasta. Identificarea intermediarilor constituie o etapă importantă în determinările efectuate în vederea elucidării mecanismului de reacție. O replică ingenioasă a tehnicii disc-rotitor o reprezintă celula de electroliză cu disc staționar aflat în contact cu un fluid (electrolit) uniform rotitor (EDSFR). Ea funcționează conform condițiilor impuse de teoria hidrodinamică a difuziei convective și prezintă avantajul simplității operației de înlocuire a discului-electrod. Metoda regăsește $\alpha(\beta)$ și k_0 și permite determinarea coeficientului de difuzie a speciilor electroactive. Atașarea inelului concentric exterior permite surprinderea unor intermediari.

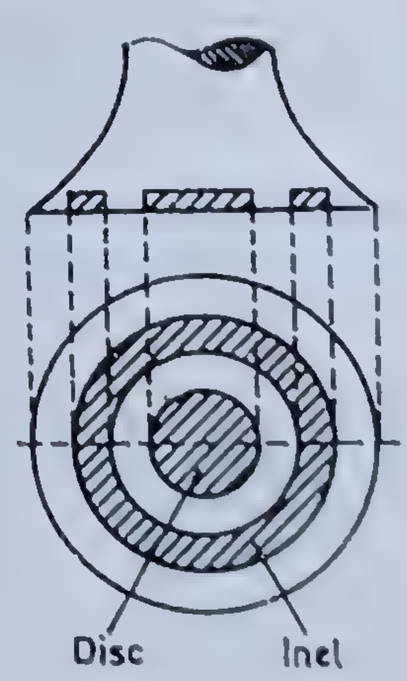


Fig. 19. Ansamblul disc—inel rotitor.

b,2) *Saltul unic de curent.* Metoda constă în aplicarea unui impuls unic rectangular de curent asupra unui electrod aflat în echilibru și urmărirea subsecventă a variației de supratensiune cu timpul :

$$\eta = -\frac{RT}{z\mathcal{F}}\left[\frac{1}{i_0} + \frac{2L}{z\mathcal{F}}\sqrt{\frac{t}{\pi}} - RT\left(\frac{L}{z\mathcal{F}}\right)^2 C\right] i, \qquad (122)$$

unde :

$L = \dfrac{1}{\dfrac{1}{c_0 D_0^{\frac{1}{2}}}} + \dfrac{1}{\dfrac{1}{c_R D_R^{\frac{1}{2}}}}$, iar C — capacitatea stratului dublu de echilibru. Un montaj simplu, utilizabil prin metoda saltului unic de curent, este schematizat în figura 20.

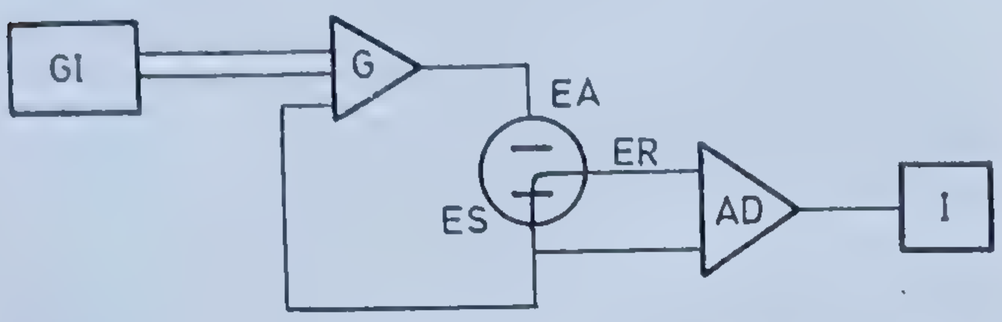


Fig. 20. Montaj folosit pentru metoda saltului unic sau dublu de curent :
GI — generator de impulsuri ; G — galvanostat, AD —amplificator diferențial cu impedanța de intrare mare, I — înregistrator.

Saltul dublu de curent. Principalul dezavantaj al metodei saltului unic de curent constă în faptul că în faza inițială a saltului, valoarea intensității de curent este afectată de încărcarea stratului dublu. De aceea, ea nu se pretează la studiul cineticii reacțiilor rapide. Neajunsul se soluționează prin metoda impulsului dublu de curent, a cărei schemă de principiu este schițată tot în figura 20. Primul impuls servește la încărcarea stratului dublu, iar răspunsul se urmărește începînd cu al doilea impuls ; dependența η — timp este tot de tip $\eta = f(\sqrt{t})$.

Redresarea faradaică și distorsionarea semnalelor periodice. Metoda exploatează comportamentul de semiconductor al interfețelor și al proceselor de electrod ireversibile și are o bază teoretică destul de complexă. Pentru sisteme cu un anumit grad de ireversibilitate apare o anumită distorsionare a semnalului. Din cele prezentate rezultă că actualmente se dispune de un arsenal bogat de metode electrochimice de cercetare a cineticii de electrod și marea varietate a metodelor reflectă diversitatea de comportament a interfețelor. Există multe metode, iar azi nu mai sînt necesare și altele, ci este necesară prelucrarea lor fundamentală și o mai corectă corelare cu fenomenul natural. Accentul interpretativ trebuie să cadă pe metodele nestaționare, singurele capabile să surprindă interfața în regimul dinamic, atît de important pentru tehnologie.

Metode fizico-chimice de cercetare a mecanismului de reacție. Cercetarea *in situ* a interfeței electrod-soluție, unde se consumă reactanții sau iau naștere produșii de reacție și diverșii intermediari, se poate efectua cu bune rezultate, printre altele cu ajutorul unor metode optice, cu metoda rezonanței electronice de spin (RES) etc.

a) *Reflexie totală atenuată.* Această tehnică se bazează pe trecerea unui fascicul de lumină printr-un electrod transparent, astfel încît el să atingă interfața electrod-soluție dinspre electrod. Dacă unghiul de incidență al fasciculului de lumină depășește unghiul critic, lumina va fi total reflectată, dacă pe interfață sau în vecinătatea ei nu se găsesc specii absorbante optic. Considerații teoretice, întărite de constatări experimentale au condus la concluzia că fasciculul luminos pătrunde în faza de soluție o fracțiune de lungime de undă, chiar și atunci cînd unghiul de incidență depășește unghiul limită. Prin urmare, coeficientul de reflexie este sensibil la speciile absorbante aflate în soluție pînă la distanțe care, măsurate de la suprafața electrodului, depășesc stratul difuz în condiții obișnuite. Pentru a mări sensibilitatea globală

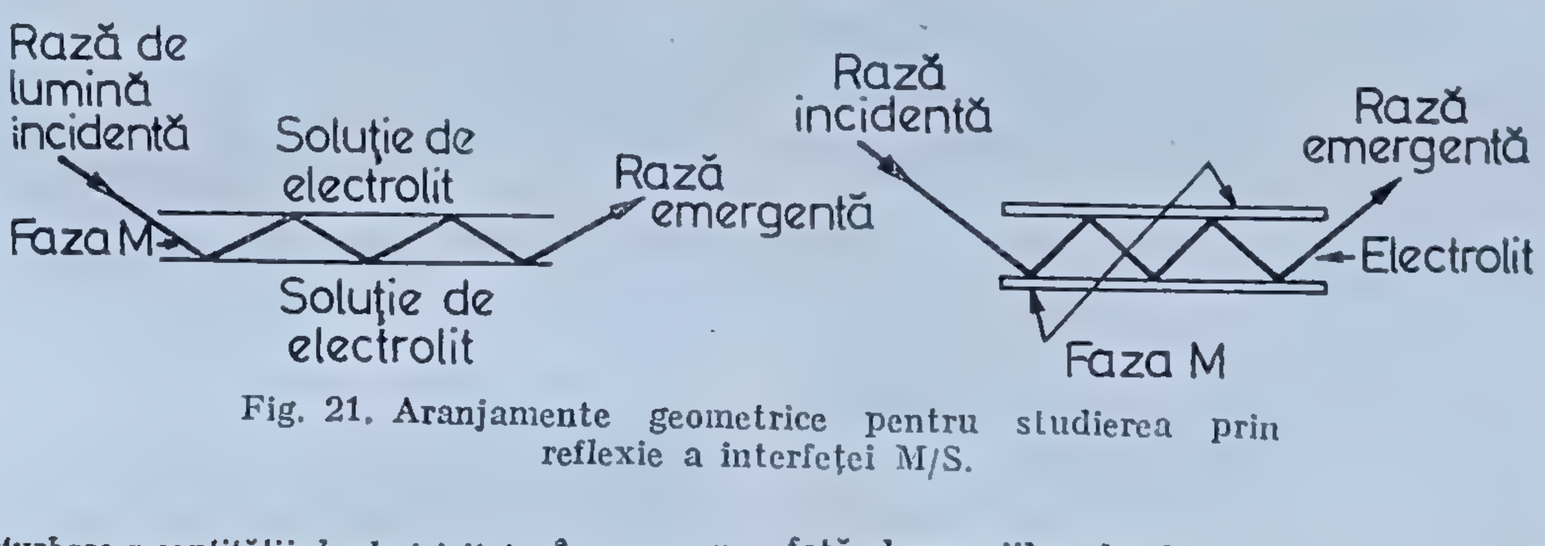


Fig. 21. Aranjamente geometrice pentru studierea prin reflexie a interfeței M/S.

b.3) *Metode de perturbare a cantității de electricitate.* În această categorie de metode, se produce o perturbare a cantității de electricitate ce traversează celula și forma ecuației de relaxare este următoarea :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \qquad (123)$$

unde $\tau = CRT/i_0 z\mathcal{F}$ este timpul de relaxare, iar η_0 — supratensiunea în momentul cînd se aplică perturbarea culombiană. Dacă timpul t este foarte scurt, capacitatea stratului dublu se calculează cu ecuația de bază $C = Q/\eta$. Valoarea ei se introduce în relația (123) și, cunoscînd τ, determinat oscilografic, se calculează i_0.

b.4) *Alte metode electrochimice. Măsurători de impedanță.* Aceste metode au apărut în cinetica electrochimică după 1970 și, în principiu, constau în urmărirea variației de impedanță a electrodului, a electrozilor sau a celulei, declanșată de o modificare bruscă a unui parametru care le influențează. Această metodă se pretează la studiul proceselor extrem de rapide, dar baza teoretică este încă insuficient de elaborată, față de speciile adsorbite pe electrod sau aflate în soluție, în vecinătatea sa, se obișnuiește utilizarea unui aranjament care să permită un mare număr de reflexii (fig. 21). S-a observat că metoda este mai sensibilă pentru molecule adsorbite, cu mase moleculare mai mari, dar substanțial mai puțin sensibilă decît la studiul interfețelor gaz-solid.

b) *Reflexie externă.* Reflexia sau difuzia externă s-a folosit cu succes la examinarea spectrelor IR ale speciilor adsorbite cum sînt hidrogenul atomic, etilena sau oxidul de carbon, la interfața metal-gaz. Dar, din cauza opacității apei și a majorității solvenților polari în domeniul infraroșu, tehnica reflexiei externe nu a fost folosită la studiul *in situ* al interfeței electrod-electrolit în lumină infraroșie. Recent (Koch și Sculfe, 1966), tehnica a fost folosită la studiul *in situ* cu lumină vizibilă și ultravioletă (260—660 nm) a unor electrozi metalici de Pt, Au și Ni aflați în contact cu o soluție de H_2SO_4 ; modificări substanțiale s-au observat la diverse potențiale, dar legătura lor cu proprietățile superficiale nu este tocmai clară.

c) *Transmisie directă.* Electrozi transparenți la lumina vizibilă și ultravioletă sub incidență normală au fost folosiți

pentru studierea intermediarilor şi a produşilor de reacţie. Electrozii constau dintr-un strat de oxid de staniu (IV) depus pe sticlă şi sînt stabili timp de aproximativ o zi în soluţii avînd *p*H-ul cuprins între 1 şi 10 şi conţinînd agenţi oxidanţi sau reducători blînzi; domeniul de potenţial explorabil cu aceştia este ceva mai larg decît cel corespunzător electrodului de platină. În contrast cu tehnica reflexiei interne, metoda prin transmisie este convenabilă pentru urmărirea variaţiilor de concentraţie de-a lungul unor distanţe mari de la suprafaţa electrodului şi este adecvată pentru cercetarea proceselor chimice omogene care preced sau succed etapa heterogenă de transfer de sarcină. Fie reacţia de transfer de tipul $R \rightarrow O + ze^-$, unde R şi O reprezintă mereu speciile redusă şi respectiv oxidată. Dacă O absoarbe lumina şi iniţial este absentă, absorbanţa A la densitatea de curent de difuzie limită este dată de ecuaţia:

$$A = 2\mu_0 C_R^v \left(D_R \frac{t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} , \qquad (124)$$

unde μ_0 este absorbţia molară a speciei O. Dacă etapa chimică este cuplată cu una de transfer de sarcină, absorbanţa deviază de la dependenţa liniară în funcţie de $\sqrt{t}$. Construirea curbelor $A = f(t)$ se poate face folosind calculatoare electronice.

d) *Elipsometrie.* Aplicarea elipsometriei la cercetări electrochimice *in situ* a fost făcută de Bockris şi Reddy (1963—65). În principiu, metoda constă în analizarea unui fascicul de lumină monocromatic, polarizat eliptic şi reflectat de interfaţa electrod-electrolit (fig. 22). Modificările de fază şi de amplitudine măsurate în analizor sînt destul de mari pentru a permite detecţia formării unor filme avînd grosimi medii de cel puţin 0,01—0,02 nm. Metoda a fost aplicată la studiul formării oxidului de platină şi al pasivării nichelului şi a fierului. Dar, deoarece măsurătorile s-au efectuat cu lumină monocromatică, informaţiile obţinute reflectă în măsură relativ mică specificitatea filmelor sau a straturilor adsorbite. Utilizarea unor domenii largi de lungimi de undă şi a unor elipsometre — scanner automate ar putea oferi date mult mai specifice asupra interacţiunilor legate de formarea straturilor de la interfaţa electrod-electrolit.

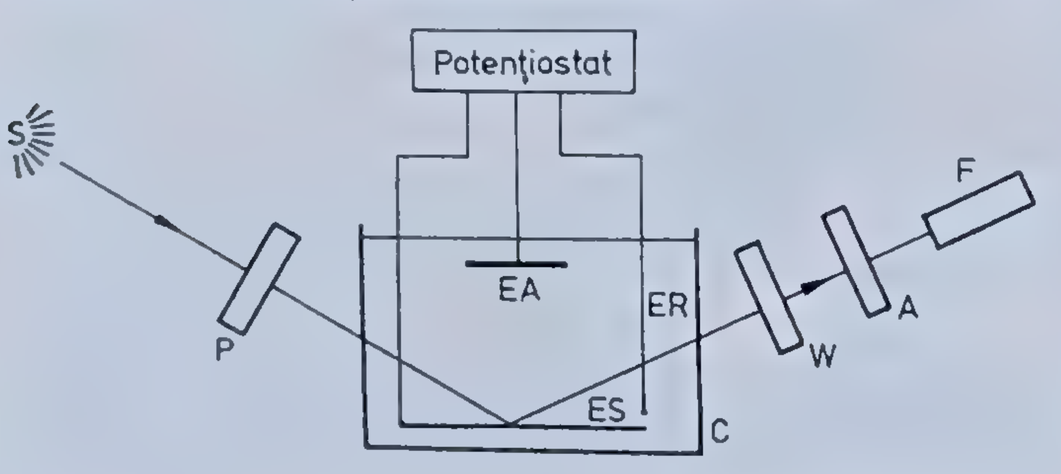
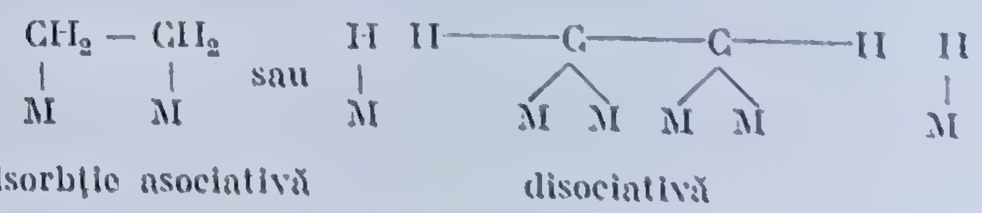


Fig. 22. Cercetarea interfeţei M/S prin metoda elipsometrică: S — sursă de lumină monocromatică; P — polarizor; C — celulă cu pereţi de cuarţ; W — prismă de wolastonit; A — analizor; F — fotomultiplicator; ES — electrod de studiat; EA — electrod auxiliar; ER — electrod de referinţă.

e) *Rezonanţă electronică de spin (RES).* Multe reacţii de electrod organice se desfăşoară cu formarea intermediară de radicali liberi şi radicali ionici. RES constituie o metodă de indentificare a lor şi de urmărire a variaţiilor de concentraţie. Spectrele RES ale acestor radicali oferă informaţii referitoare la interacţiunile dintre ei şi solvent sau alte substanţe dizolvate, avînd influenţă asupra mecanismului de reacţie. S-au folosit două aranjamente diferite: cu celula de electroliză aşezată în interiorul cavităţii rezonante şi în afara ei şi transferul radicalilor în cavitate, prin circulaţie. Cel dintîi are avantajul unei bune sensibilităţi faţă de speciile generate pe electrodul studiat, dar este însoţit de inconvenientul unor interferenţe între electrod şi cavitatea rezonantă. De asemenea, el este preferabil pentru studierea unor radicali cu viaţă scurtă (< 1 s). Dimpotrivă, al doilea aranjament e mai potrivit pentru studierea radicalilor cu viaţă mai lungă şi are avantajul menţinerii la un nivel constant a concentraţiei de radicali ce se scurge prin cavitatea rezonantă. Neuniformitatea concentraţiei de radicali în varianta generării în cavitate duce la calcule foarte complicate, care pot fi îngreunate, în studiile cantitative, de convecţia naturală. Metoda RES a fost aplicată la studiul multor reacţii de electrod organice, printre care se pot menţiona: reducerea nitroderivaţilor aromatici şi alifatici, oxidarea dimetilanilinei ş.a. Alături de apă, s-au folosit şi solvenţi organici; în aceştia din urmă, adeseori radicalii liberi şi cei ionici posedă stabilităţi mai pronunţate.

f) *Alte metode.* În unele reacţii care se desfăşoară pe electrozi avînd suprafeţe mari, proprietăţile speciilor adsorbite se pot deduce din observarea vitezei de dizolvare a gazului de pe suprafaţa electrodului, în funcţie de potenţial, în circuit deschis. Cantitatea de gaz degajat se poate exprima în termeni de micşorare a acoperirii cu speciile chimice studiate sau a sarcinii echivalente asociate şi, cînd aceasta se cunoaşte ca funcţie de potenţial, se poate calcula capacitatea echivalentă. O tehnică automatizată a fost dezvoltată de către Conway şi Bourgault şi aplicată la studiile asupra electrodului de oxid de nichel, pe care degajarea oxigenului în circuit deschis avea loc după o polarizare prealabilă. Se ştie că pentru măsurători exacte (de 1%) sînt necesari minimum cîţiva cm^3 de gaz, ceea ce echivalează, în cazul oxigenului, cu o cantitate de electricitate de circa 100 C. Pentru oxigenul adsorbit atomic (O), sarcina reclamată de acoperirea unui cm^2 de suprafaţă reală de electrod va fi de $\sim 250\ \mu C$; deci suprafaţa reclamată de cei aproximativ 100 C va fi de $\sim 4 \cdot 10^5$ cm^2. Cu electrozi poroşi, această suprafaţă este realizată cu o cantitate de 1 g; metoda este utilă pentru studiul suprafeţelor electrocatalitice poroase din pilele de combustie şi celulele de electroliză. În unele reacţii organice, cum ar fi sinteza Kolbe, natura chimică a radicalilor produşi pe suprafaţă se poate indica prin reacţii cu substanţe adecvate din substrat (suprafaţă). De exemplu, la electroliza cu acetat în prezenţa unor substraturi diferite se produc derivaţi acetilaţi, acetoxilaţi şi metilaţi, sugerînd producerea radicalilor $CH_3CO\cdot$ şi $CH_3\cdot$, cît şi $CH_3COO\cdot$; cel din urmă apare în urma descărcării ionului CH_3COO^- la suprafaţa electrodului, iar $CH_3\cdot$ din decarboxilarea heterogenă a radicalului acetoxil; etanul produs în această reacţie poate rezulta prin dimerizarea radicaţilor $CH_3\cdot$. Radicalii chemisorbiţi disociativ, probabil implicaţi ca intermediari în oxidarea hidrocarburilor în pilele de combustie, nu au fost caracterizaţi pînă acum. Totuşi, prin analogie cu reacţiile care se desfăşoară la interfaţa solid/gaz, în absenţa fazei lichide, se poate presupune că hidrocarburi nesaturate, cum ar fi etilena, sînt iniţial adsorbite fie asociativ, fie disociativ:



aşa cum rezultă din spectrele de adsorbţie în infraroşu. Hidrocarburile saturate se pot adsorbi numai prin mecanismul disociativ, implicînd un anumit grad de dehidrogenare şi de producere a unor radicali mono- (de exemplu etil) sau divalenţi (de exemplu etilen). În general, radicalii implicaţi ca intermediari în oxidările hidrocarburilor se pot studia avantajos folosind de exemplu trasori (C^{14}) şi cromatografia gazoasă a intermediarilor produşi la diverse potenţiale. Faptul că oxidarea completă a hidrocarburilor la CO_2 se poate desăvîrşi în pilele de combustie nu trebuie să creeze impresia că, în general, nu se pot forma intermediari mai complicaţi. Adsorbţia unor specii convenabil marcate se poate măsura *in situ* ca o funcţie de concentraţie, potenţial şi temperatură.

Electrodul studiat trebuie să fie îndeajuns de subțire pentru ca radioactivitatea speciilor adsorbite marcate să poată fi măsurată de cealaltă parte a sa. O calibrare corespunzătoare permite calculul acoperirii din viteza de numărare.

Folosirea calculatoarelor în studiile de cinetică electrochimică. Calculatoare digitale de mare viteză au fost aplicate cu succes în studiile asupra cineticii de electrod, iar azi se consideră, în unele cazuri, absolut indispensabile. Calculatorul digital a facilitat obținerea soluțiilor numerice ale ecuațiilor diferențiale des întîlnite în diversele metode electrochimice și pentru care nu existau mai înainte decît soluții aproximative, aplicabile în condiții restrînse. Dar chiar și atunci cînd sînt disponibile soluții explicite, folosirea calculatoarelor este preferată pentru prelucrarea datelor experimentale din următoarele două motive: cîștigul de timp și marea precizie. Într-un număr din ce în ce mai mare de cercetări de cinetică de electrod semnalele de răspuns date de aparatura electrochimică sînt convertite în cod digital; în acest sens pot fi citate: automatizarea prelucrării datelor de voltametrie și a celor de măsurători galvanostatice și potențiostatice (Breiter, 1965—66), utilizarea analizorului multicanal în cronoculometrie (Lauer și Osteryoung, 1966) ș.a. Cu asemenea metode timpul necesar prelucrării datelor este micșorat cu cel puțin un ordin de mărime, fără a lua în considerare și precizia mult mai mare. Introducerea în calculator a datelor și legarea acestuia în circuitul experimental permite simultan atît controlul experienței cît și prelucrarea paralelă a datelor. Un asemenea montaj este redat schematic în figura 23. Calculatorul impune perturbarea dorită în celula de electroliză,

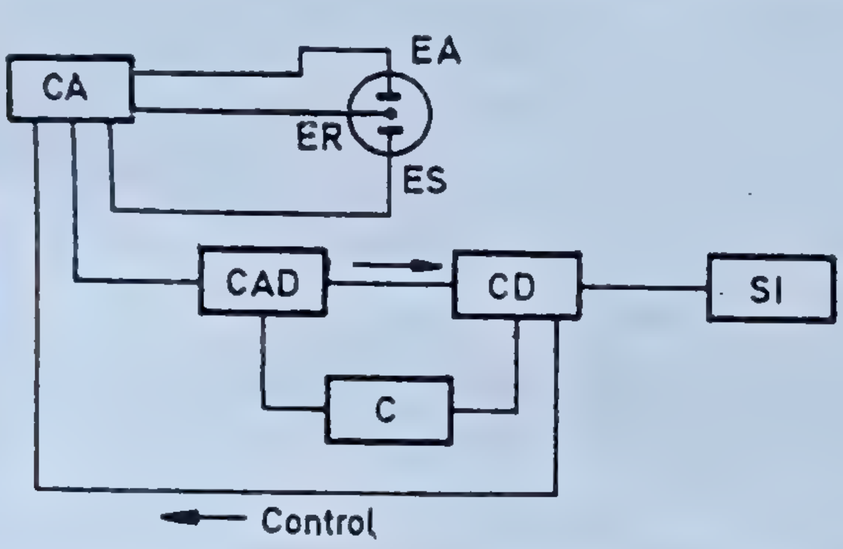


Fig. 23. Utilizarea calculatorului în cercetarea reacțiilor de electrod:
CA — control analog al celulei; CAD — convertizor analog-digital; CD — calculator digital; SI — semnal de ieșire; C — ceas; ES — electrod de studiat, EA și ER — electrod auxiliar și de referință.

activează convertorul analog-digital (CAD), înmagazinează semnalele CAD-ului, analizează datele înmagazinate în conformitate cu programarea stabilită și traduce datele analizate într-o formă adecvată (înregistrarea numerică sau înscrierea unei curbe). Rezultatele finale analizate sînt disponibile după 10 — 100 s de la terminarea experienței, în funcție de viteza calculatorului și natura programării. Tehnicile disponibile azi pentru studiul cineticii de electrod au atins un nivel ridicat. Cu excepția proceselor foarte rapide, rezultatele obținute pentru unul și același proces concordă la diverși autori atunci cînd se studiază pe electrodul de mercur. Situația nu se regăsește la electrozii solizi, pentru care reproductibilitatea continuă să constituie o problemă. Măsurătorile pe electrozii solizi sînt complicate de neomogenitățile suprafeței, chiar și în cazul monocristalelor, de lipsa de date suficiente referitoare la stratul dublu care să permită efectuarea unor corecții. Problema principală ce se pune astăzi electrochimistului în legătură cu studierea proceselor de electrod nu constă în elaborarea de noi metode de măsurare a constantei de viteză ci mai degrabă în aprofundarea înțelegerii cantitative a efectelor pe care le au diverși factori asupra mecanismului și a constantei de viteză. Pentru aceasta, experimentatorului îi stau la dispoziție metode de abordare a nivelului molecular — microscopic, privind proprietățile structurale și electronice ale interfeței electrod-electrolit și procesele care au loc aici. Promițătoare sub acest raport par să fie metodele care permit cercetarea *in situ*, cum sînt spectroscopia de absorbție a suprafeței electrodului, elipsometria, spectroscopia Mössbauer, RES ș.a.

Bibl.: Bockris, J.O'M., Reddy, A.K.N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1970, vol. 2; Antropov, L., *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1977, part. 5; Oniciu, L., Constantinescu Elena, *Electrochimie și coroziune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982; Conway, B. E., Bockris, J.O'M., Yeager, E., Khan, S.U.M., White, R. E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1983, vol. 7.

CINETICĂ DE POLIMERIZARE, capitol al cineticii chimice care se ocupă de procesele de polimerizare și se bazează pe legitățile generale care guvernează desfășurarea reacțiilor chimice. **C. de p.** operează cu mărimi care pot fi evaluate cantitativ în timp și reprezintă, prin aceasta, o manifestare a mecanismelor prin care decurg procesele de polimerizare. Mărimile de bază cu care se operează în studiile de **c. de p.** sînt viteza proceselor de polimerizare și masa moleculară a polimerilor formați sau gradul de polimerizare. Ținînd seama însă că orice proces de polimerizare este o sumă de reacții de bază, de etape, rezultă că atît viteza de polimerizare, cît și masele moleculare ale polimerilor reprezintă mărimi complexe care însumează influența tuturor acestor etape. Principalele etape de desfășurare a unui proces de polimerizare sînt inițierea, propagarea catenei polimerice și terminarea propagării. Unele procese decurg însă fără o etapă distinctă de inițiere sau terminare. În alte procese, un rol important revine reacțiilor de transfer de catenă care afectează considerabil lungimea catenei polimerice (v. *Polimerizare*). De aceea schema cinetică este diferită, în funcție de natura procesului de polimerizare. Cu această precizare, în linii mari se poate vorbi de o cinetică a proceselor de polimerizare în lanț și o cinetică a proceselor de policondensare (în general polimerizare în trepte).

Cinetica polimerizării în lanț. Notînd cu R_n centrii activi de propagare a catenei macromoleculare cu grad de polimerizare n, atunci concentrația tuturor centrilor activi de propagare, existenți în sistemul de polimerizare va fi: $[R] = \sum_n [R_n]$. Schema reacțiilor care au loc pe etape este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Schema cinetică a proceselor de polimerizare în lanț

Etapa	Reacția	Viteza
1	2	3
inițiere	$R \rightarrow R_1$	v_i
propagare	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	$v_p = k_p[R]\,[M]$
terminare	*monomoleculară*	
	$R_n \xrightarrow{k_t} P_n$	$v_t = k_t[R]$
	disproporționare	
	$R_n + R_m \xrightarrow{k'_t} P_n + P_m$	$v'_t = k'_t[R]^2$

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
transfer	*combinare* $R_t + R_m \xrightarrow{k_t''} P_{n+m}$	$v_t'' = k_t''[R]^2$
	$R_n + X \xrightarrow{k_t} P_n + X^*$	$v_t = k_t[R][X]$

unde M — monomer; X — agent de transfer; X* — nou centru activ; P_n și P_m — macromolecule cu grad de polimerizare n, respectiv m; k_p, k_t, k_t' și k_t'' — constantele vitezelor de reacție corespunzătoare.

La baza acestei scheme se admit următoarele două ipoteze: 1) capacitatea de reacție a centrului activ în creștere R nu depinde de lungimea lui, adică de gradul instantaneu (momentan) de polimerizare, prin urmare k_p = const și 2) lungimea medie a catenelor macromoleculare (gradul de polimerizare n) este mare, astfel încît viteza de dispariție a monomerului — dM/dt este egală cu viteza de consumare în actul de propagare, consumul acestuia în reacția de inițiere și, eventual, de transfer fiind neglijabil. Pentru a se ușura elaborarea aparatului cinetic se mai admite ipoteza importantă, despre „starea staționară" a sistemului de polimerizare, potrivit căreia numărul de centri activi din sistem este constant în cursul polimerizării. Cu alte cuvinte, viteza de schimbare a concentrației centrilor activi din sistem este practic nulă și, deci, mult mai mică decît viteza de polimerizare:

$$\frac{d[R]}{dt} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{d[R]}{dt} \ll \left|\frac{dM}{dt}\right|$$

Viteza de polimerizare. Din ipoteza despre starea staționară rezultă că numărul centrilor activi care se nasc prin reacția de inițiere este egal cu cel al centrilor activi care dispar prin reacții de terminare, adică:

$$v_i = v_t \tag{1}$$

Înlocuind pe v_t cu expresiile sale din schema cineticii de polimerizare se obțin pentru [R] relațiile:

$$[R] = v_i/k_t \tag{2}$$

pentru cazul terminării monomoleculare și:

$$[R] = (v_i/k_t)^{1/2} \tag{3}$$

pentru cazul terminării prin reacții bimoleculare. În ultimul caz $k_t = k_t' + k_t''$. Pe de altă parte, deoarece viteza globală de polimerizare este dată de viteza de consumare a monomerului în reacția de propagare, înseamnă că se poate scrie:

$$-\frac{dM}{dt} = v_p = k_p[R][M] \tag{4}$$

Punînd valorile lui [R] din relațiile (2) și (3) în ecuația (4) se ajunge la expresiile vitezei de polimerizare:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p v_i [M]}{k_t} \tag{5}$$

în cazul terminării monomoleculare și:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p\left(\frac{v_i}{k_t}\right)^{1/2}[M] \tag{6}$$

în cazul terminării bimoleculare.

Prin definiție, reacțiile de transfer nu influențează viteza de polimerizare. Chiar dacă monomerul însuși provoacă reacții de transfer, viteza sa de consumare nu se schimbă. În funcție de mecanismul procesului de polimerizare variază expresia vitezei de inițiere și, odată cu aceasta, ecuațiile (5) sau (6) pot conduce la dependențe mai complicate. În cazul polimerizării în lanț radicalice, expresia vitezei de inițiere depinde de modul de inițiere. Dacă inițierea se face cu inițiatori materiali, care generează radicali liberi prin reacția:

$$I \xrightarrow{k_i'} 2R\cdot$$

atunci:

$$v_i = 2k_i'[I] = k_i[I]. \tag{7}$$

Pe de altă parte, în acest caz terminarea are loc practic exclusiv prin reacții bimoleculare (între doi macroradicali) și, în consecință, procesul de polimerizare poate fi descris de ecuația (6). Ținînd seama de relația (7) se obține:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p\left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2}\cdot[I]^{1/2}[M] \tag{8}$$

Prin urmare, viteza de polimerizare radicalică cu inițiatori materiali este proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației de inițiatori și cu concentrația de monomer. Cînd polimerizarea are loc sub acțiunea unor surse de energie (termică, foto- sau radiochimică) ordinul de reacție față de monomer poate fi diferit de unitate. În polimerizările termice, de pildă, de regulă viteza de polimerizare este proporțională cu pătratul concentrației de monomer, deoarece monomerul participă și la reacția de inițiere. În cazul polimerizării în lanț ionice sau iono-coordinative, cinetica este mult mai complicată și mai greu de investigat. Polimerizarea cationică decurge cu viteze de propagare foarte mari, la temperaturi joase, iar interacțiile ion-contraion sînt greu de precizat. Toate acestea împiedică în mare măsură studiul cinetic. Situația nu este mai simplă nici în polimerizarea anionică. În acest caz, trebuie reținut faptul că în unele procese, reacțiile de terminare sînt excluse. În polimerizările iono-coordinative de tip Ziegler-Natta se folosesc în cea mai mare parte catalizatori insolubili în mediul de reacție, care fac aproape imposibilă realizarea stării staționare. Nestaționaritatea proceselor și fenomenele uneori determinante de adsorbție-desorbție ale cuplului monomer-catalizator solid, care au loc în sistemul de polimerizare, permit cel mult elaborarea unui aparat cinetic aproximativ pentru fiecare proces de polimerizare în parte. În linii mari însă, pentru exprimarea vitezei de polimerizare a proceselor de polimerizare se poate porni de la relația (5). Se cunosc cazuri ca, de pildă, polimerizarea cationică a eterilor vinilici în prezența eteratului de fluorură de bor sau polimerizarea anionо-coordinativă a propenei pe triclorură de titan complexată cu trialchilaluminiu, în anumite condiții de temperatură și presiune, cînd această relație este respectată. Din ecuațiile de viteză, aplicînd relațiile lui Arrhenius pentru constantele de viteză, se deduc energiile de activare ale proceselor de polimerizare. Pentru polimerizarea radicalică, din ecuația (8), se obține:

$$E = E_p + 1/2(E_i - E_t) \tag{9}$$

Energia de terminare E_t este virtual egală cu zero, fiind vorba de o reacție puternic exotermă între doi radicali. Și energia de inițiere E_i este nulă, sau aproape nulă în cazul fotopolimerizării. În schimb, E_i are valori foarte mari în polimerizarea cu inițiatori materiali, valori caracteristice reacțiilor de scindare homolitică. În sumă, energia totală de activare în procesele de polimerizare radicalică este totdeauna pozitivă, $E > 0$, și de aceea viteza de polimerizare crește cu creșterea

temperaturii. În polimerizările ionice, la care se aplică ecuația de viteză (5), expresia energiei totale de activare va fi :

$$E = E_p + E_t - E_t \tag{10}$$

În polimerizarea cationică energia reacției de terminare E_t are de regulă valori mari, impuse de rearanjarea perechii ionice, astfel încît $E_t > E_p + E_t$. În această situație, energia totală de activare poate fi negativă, $E < 0$. Aceasta explică de ce unele polimerizări cationice decurg ușor la temperaturi joase.

Gradul de polimerizare. Este o caracteristică a polimerilor, și reprezintă numărul de unități monomere dintr-o macromoleculă. Se operează de obicei cu valorile medii ale gradului de polimerizare. Gradul mediu de polimerizare, $\overline{GP}$, este definit, deci, ca raportul dintre cantitatea de monomer consumat în polimerizare și cantitatea de polimer format, ambele exprimate în moli, sau, ceea ce este totuna, ca raportul dintre vitezele de propagare și de terminare, care dau măsura consumului de monomer, respectiv formării de polimer :

$$\overline{GP} = -\frac{-\mathrm{d[M]}/dt}{\mathrm{d[P]}/dt} = \frac{v_p}{v_t} \tag{11}$$

Introducînd în această relație valorile lui v_p și v_t conform schemei cinetice și ținînd seama de condiția impusă prin relația (1) se obțin expresiile :

$$\overline{GP} = \frac{k_p}{k_t}[\mathrm{M}] \tag{12}$$

pentru cazul terminării monomoleculare (spontane),

$$\overline{GP} = \frac{k_p}{(k_t \cdot k_t')^{1/2}} \cdot \frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{I}]^{1/2}} \tag{13}$$

pentru cazul terminării prin disproporționare,

$$\overline{GP} = \frac{2k_p}{(k_t \cdot k_t'')^{1/2}} \cdot \frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{I}]^{1/2}} \tag{14}$$

pentru cazul terminării prin combinare (factorul 2 ține seama că în acest caz gradul de polimerizare se dublează) și :

$$\overline{GP} = \frac{k_p(k_t' + k_t'')^{1/2}}{k_t^{1/2}(k_t' + k_t''/2)} \cdot \frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{I}]^{1/2}} \tag{15}$$

pentru cazul cînd terminarea are loc concomitent prin reacții de disproporționare și combinare. Ecuațiile (13)—(15) se aplică, evident, la polimerizarea radicalică. Din aceste ecuații rezultă că în polimerizările radicalice gradul mediu de polimerizare, deci și masa moleculară medie, sînt direct proporționale cu concentrația de monomer și invers proporționale cu rădăcina pătrată a concentrației de inițiator. În polimerizarea anionică, unde reacțiile de terminare și transfer pot fi evitate în anumite condiții, gradul mediu de polimerizare este egal cu raportul molar dintre cantitatea de monomer polimerizat și cantitatea de catalizator C :

$$\overline{GP} = \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{C}} \tag{16}$$

Dacă în procesul de polimerizare intervin reacții de transfer de catenă, ecuația generală a gradului mediu de polimerizare devine :

$$\overline{GP} = \frac{v_p}{v_t + v_f} \tag{17}$$

În cazul cel mai simplu, al terminării prin disproporționare însoțite de transfer de catenă, ținînd seama de expresia lui v_f conform schemei cinetice, relația (17) capătă forma :

$$\overline{GP} = \frac{k_p[\mathrm{M}]}{(k_t \cdot k_t')^{1/2} \cdot [\mathrm{I}]^{1/2} + k_f(\mathrm{X})} \tag{18}$$

Comparînd acest caz (ecuația (18)) cu cel al simplei disproporționări (ecuația (33)), reiese că reacțiile de transfer conduc la micșorarea gradului mediu de polimerizare. Din expresiile (12)—(15) se poate deduce relația de dependență a $\overline{GP}$ de energiile de activare ale diferitelor etape din procesul de polimerizare și, prin aceasta, de temperatură. Din (12), valabilă pentru multe polimerizări ionice, rezultă că energia totală de activare, din punctul de vedere al gradului mediu de polimerizare, este :

$$E_{\overline{GP}} = E_p - E_t \tag{19}$$

În polimerizarea cationică, unde, după cum s-a mai spus, E_p are valori foarte mari, $E_{\overline{GP}}$ este în general negativă :

$$E_{\overline{GP}} < 0 \tag{20}$$

Prin urmare, scăderea temperaturii conduce la creșterea gradului de polimerizare și, de aceea, la temperatura camerei sau mai mare, în unele procese cationice, nu se formează polimeri. Pentru polimerizările radicalice, descrise, de exemplu, de relațiile (13) sau (14) (terminare numai prin disproporționare sau numai prin combinare), energia totală de activare din punctul de vedere al gradului mediu de polimerizare are forma :

$$E_{\overline{GP}} = E_p - \frac{1}{2}(E_t + E_t) \tag{21}$$

În cazul inițierii cu inițiatori materiali, practic întotdeauna se realizează condiția $1/2(E_t + E_t) > E_p$ și, în consecință, $E_{\overline{GP}} < 0$. Deci gradul mediu de polimerizare (masa moleculară medie) scade cu creșterea temperaturii. Dacă inițierea se face la energii de activare foarte mici, sau nule, se poate îndeplini condiția $1/2(E_t + E_t) < E_p$ și atunci $E_{\overline{GP}}$ are valori pozitive. De aceea, în polimerizările inițiate, de pildă, fotochimic, gradul mediu de polimerizare (sau masa moleculară medie) poate crește o dată cu creșterea temperaturii.

Distribuția macromoleculelor pe dimensiuni. Este o caracteristică importantă a polimerilor, care în practică se exprimă cel mai adesea ca distribuția maselor moleculare. Calculul distribuției macromoleculelor pe dimensiuni într-un homopolimer constă în stabilirea concentrației P_r de macromoleculele constituite din r unități monomerice. Pentru a facilita înțelegerea celor ce urmează vom spune că gradul mediu numeric de polimerizare al unui homopolimer este egal cu raportul dintre cantitatea totală de unități monomerice, $\sum_r rP_r$, și numărul total de macromolecule, $\sum_r P_r$, pe care le conține acesta, ceea ce se exprimă matematic sub forma relației :

$$\bar{r} = \sum_r rP_r / \sum_r P_r \tag{22}$$

În calculele matematice care urmează se folosește notația $\bar{r}$ în locul notației $\overline{GP}$ de până atel. Pentru simplitate, se consideră un sistem de polimerizare radicalică în care (1) concentrația de monomer se menține constantă, (2) terminarea se petrece numai prin disproporționare și (3) transferul de catenă are loc numai la molecule simple X, care pot fi și molecule de monomer. Fie τ_p — timpul mediu de existență

a unui radical de lungime r, din momentul apariţiei pînă la intrarea într-un nou act de propagare, iar τ_f şi τ_t — timpii medii de existenţă pînă la dispariţia printr-o reacţie de transfer sau, respectiv, terminare. Atunci durata medie de viaţă a radicalului, τ, este dată de expresia :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_t} \tag{23}$$

iar probabilitatea ξ ca acesta să crească în continuare şi să nu dispară va fi :

$$\xi = \frac{1}{\tau_p} \Big/ \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} \Big/ \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_t} \right) \tag{24}$$

Exprimînd duratele de viaţă τ ca funcţii de constantele de viteză :

$$\frac{1}{\tau_p} = k_p[\mathrm{M}]\,; \quad \frac{1}{\tau_f} = k_f[\mathrm{X}]\,; \quad \frac{1}{\tau_t} = k_t'[\mathrm{R}] = (\mathrm{I} \cdot k_t')^{1/2} \tag{25}$$

se ajunge la expresia lui ξ de forma :

$$\xi = \frac{k_p[\mathrm{M}]}{k_p[\mathrm{M}] + k_f[\mathrm{X}] + (I \cdot k_t')^{1/2}} \tag{26}$$

Pentru formarea unui radical R_r este necesar ca, o dată declanşată reacţia de propagare, pe un radical R_1 să aibă loc $(r-1)$ acte elementare de propagare. Probabilitatea producerii unui asemenea eveniment este ξ^{r-1}. Ţinînd seama că probabilitatea ca un radical să dispară este $1-\xi$, înseamnă că probabilitatea p_r de a se forma o macromoleculă de lungime r va fi :

$$p_r = \xi^{r-1}(1-\xi) \tag{27}$$

Deoarece P_r este proporţională cu p_r, se poate folosi relaţia (27) pentru calcularea gradului mediu numeric de polimerizare. Din relaţiile (22) şi (27), ţinînd seama că $\sum_r p_r = 1$, vom avea :

$$\bar{r} = \sum_{r=1}^{\infty} r p_r = \sum_{r=1}^{\infty} r\xi^{r-1}(1-\xi) \tag{28}$$

Prin metode obişnuite se poate arăta că $\sum_r r\xi^{r-1} = 1/(1-\xi)^2$ şi, prin urmare, ecuaţia (28) devine :

$$\bar{r} = \frac{1}{1-\xi} \tag{29}$$

Să presupunem, mai departe, că polimerizarea avansează prin consumarea unei cantităţi ΔM de monomer. Concentraţia totală a tuturor catenelor va fi $\Delta M/\bar{r}$ şi, în consecinţă, concentraţia catenelor de lungime r va fi $\Delta M p_r/\bar{r}$. În acest fel, din relaţiile (27) şi (29) rezultă :

$$P_r = \Delta M \xi^{r-1}(1-\xi)^2 \tag{30}$$

Ecuaţia (30) caracterizează distribuţia gradelor de polimerizare (a maselor moleculare) în polimer : ea exprimă numărul de macromolecule cu grad de polimerizare dat şi este o distribuţie de frecvenţă.

Polimerizarea în trepte (policondensarea). În studiul cineticii proceselor de polimerizare în trepte, sau policondensare, se admite ipoteza că fiecare grupă funcţională reactivă este capabilă să reacţioneze cu celelalte grupe funcţionale cu aceleaşi constante cinetice, indiferent dacă ea se găseşte în componenţa unei molecule monomerice sau polimerice, cu grad de polimerizare oarecare. Fie, pentru simplitate, procesul de policondensare :

$$n\mathrm{A} \sim \mathrm{A} + n\mathrm{B} \sim \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{A}\text{-}[\text{-}\mathrm{A}-\mathrm{B}-\mathrm{B}-\cdots-\mathrm{A}-\mathrm{A}-\mathrm{B}\text{-}]_{n-1}\text{-}\mathrm{B} + (2n-1)\,\mathrm{H_2O}$$

unde A ~ A şi B ~ B sînt monomeri bifuncţionali cu grupe funcţionale A şi, respectiv, B. Numărului iniţial de molecule al ambilor monomeri, N_0, îi corespunde un număr iniţial X_0 de grupe funcţionale A şi B, astfel încît :

$$X_0 = 2N_0 \tag{31}$$

Analog, cantităţile instantanee de grupe funcţionale X şi, respectiv, de molecule polimerice N, se vor afla în relaţia :

$$X = 2N \tag{32}$$

Gradul mediu de polimerizare (policondensare) corespunzător celor N macromolecule va fi, evident, egal cu :

$$\overline{GP} = \frac{N_0}{N} = \frac{X}{X_0} \tag{33}$$

Fie C conversia sau gradul de avansare a policondensării cînd în sistem s-a ajuns la N macromolecule. Mărimea conversiei va fi exprimată de relaţia :

$$C = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{X_0 - X}{X_0} \tag{34}$$

care, introdusă în ecuaţia (33), conduce la expresia gradului mediu de policondensare, în funcţie de gradul de avansare al procesului :

$$\overline{GP} = \frac{1}{1-C} \tag{35}$$

Ecuaţia (35) arată că în policondensare mase moleculare înalte se obţin numai la conversii ridicate. Procesele de policondensare sînt de ordinul I faţă de fiecare din grupele funcţionale A sau B, dar consumul oricăreia din grupe este de ordinul de reacţie total II. Se poate, deci scrie :

$$-\frac{dx}{dt} = kx^3 \tag{36}$$

sau, integrînd pe domeniul $x_0 \div x$ (de la concentraţia iniţială de grupe funcţionale pînă la concentraţia de moment) :

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt \tag{37}$$

Transformînd ecuaţia (37) mai departe se ajunge la :

$$\overline{GP} = 1 + kxt \tag{38}$$

Această ultimă ecuaţie exprimă variaţia liniară a gradului mediu de policondensare în timp. O bună parte din procesele de policondensare se desfăşoară la echilibru. Constanta de echilibru se exprimă ca un raport între produsul dintre concentraţia de macromolecule şi concentraţia de produs inferior rezultate din proces şi produsul dintre concentraţiile de molecule monomerice rămase nereacţionate. Exprimînd

aceste mărimi prin numărul de grupe funcționale, reieșe pentru constanta de echilibru K:

$$K = \frac{\frac{x_0 - x}{2} \cdot C_{p.f.}}{\left(\frac{x}{2}\right)^2} \qquad (39)$$

unde $C_{p.f.}$ este concentrația de produs inferior de reacție (de exemplu, apă). Expresia (39) se poate transforma într-o ecuație de gradul II în x/x_0, de forma:

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 + \frac{2 \cdot C_{p.f.}}{KX_0}\left(\frac{x}{x_0}\right) - \frac{2C_{p.f.}}{Kx_0} = 0 \qquad (40)$$

a cărei rezolvare conduce la dependența gradului mediu de policondensare de concentrația de produs inferior de reacție:

$$\frac{1}{\overline{GP}} = \frac{X}{X_0} = \frac{C_{p.f.}}{KX_0}\left[\sqrt{1 + \frac{2KX_0}{C_{p.f.}}} - 1\right] \qquad (41)$$

De multe ori cinetica de policondensare este mai complicată. Complicația provine de la prezența în sistemul de reacție, controlată sau necontrolată, a unui exces dintr-unul dintre monomeri sau a unor impurități care influențează considerabil gradul de policondensare. Pe de altă parte, un număr mare de procese de policondensare cer folosirea unor catalizatori, de regulă acizi, a căror prezență poate schimba ordinul de reacție și prin aceasta viteza procesului. (v. și *Polimerizare*, *Policondensare*).

Bibl.: Bamford, C. H., et al., *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworths, London, 1958; Bresler, S. E., Erusalimski, B. L., *Fizika i Himiia Makromolekul*, Nauka, Moskva, 1965; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 8, Interscience Publishers, New York, 1968; Keii, T., *Kinetics of Ziegler — Natta Polymerization*, Kodansha, Tokyo, 1972; Schildknecht, C. E., Skeist, I., *Polymerization Processes*, Interscience Publ., New York, 1977.

CIOCNIRI. Pentru interpretarea multor procese complexe care au loc la scară microfizică, la nivel molecular, atomic, nuclear și subnuclear, sub acțiunea forțelor de interacție electrostatică și nucleară, într-un domeniu larg de energie ($10-10^9$ eV) se consideră că particulele neutre sau cu sarcină electrică se ciocnesc între ele, la fel cum, la nivel macroscopic, corpurile materiale (sfere) se ciocnesc sub acțiunea forțelor gravitaționale. Deși particulele microscopice (molecule, atomi, ioni, electroni) se asimilează cu sfere rigide, structura internă a acestora și caracteristicile forțelor electromagnetice de interacție determină un conținut specific fenomenelor de c. care se desfășoară în diferitele procese la care participă specii chimice. Pentru tratarea cantitativă a proceselor de c. între microparticule (electron-atom, electron-moleculă, ion-atom, ion-moleculă, atom-atom, moleculă-moleculă) și interpretarea măsurătorilor experimentale în gaze se utilizează teoria clasică și cuantică a c. Conform mecanicii clasice, c. dintre două particule este complet determinată de viteza lor și parametrul de c. (distanța la care particulele trec una pe lîngă alta, în absența interacției). Pentru aprecierea cantitativă a c. dintre particulele incidente, de intensitate Φ (particule în unitatea de timp), cu N particule/cm^3 din substanța țintă, se folosește probabilitatea de împrăștiere sub un unghi θ, exprimată prin secțiunea eficace de împrăștiere $\sigma(\theta)$, dată de relația generală:

$$dn = \sigma(\theta)\, N\Phi\, d\Omega \qquad (1)$$

unde dn este numărul de particule împrăștiate, delimitate de unghiul elementar solid $d\Omega$ împrejurul direcției de împrăștiere, sub unghiul θ față de direcția de mișcare a particulei incidente. Din variația secțiunii eficace diferențiale, $d\sigma/d\Omega$, cu unghiul θ, se poate calcula secțiunea eficace σ_t pentru procesul de c. t:

$$\sigma_t = \int_{4\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega = 2\pi\int_0^{\pi}\frac{d\sigma}{d\Omega}\sin\theta\, d\theta \qquad (2)$$

În teoria cuantică a c., unde noțiunile de traiectorie și parametru de c. își pierd sensul, dată fiind valabilitatea relației de nedeterminare, probabilitatea de împrăștiere este redată cu ajutorul amplitudinii de împrăștiere $f(\theta)$, în care intră expresia undei sferice divergente care descrie împrăștierea particulei. Secțiunea eficace de împrăștiere are, în acest caz, forma:

$$\sigma_t = 2\pi\int_0^{\pi}|f(\theta)|^2 \sin\theta\, d\theta \qquad (3)$$

Tratarea cantitativă a procesului de c. stabilește ecuațiile de mișcare ale particulelor, ținînd seama de forma concretă a legii de interacție, cu respectarea legilor de conservare a impulsului și energiei.

C. *elastice și neelastice.* Din analiza proceselor de împrăștiere și a mecanismului transferului de energie, c. se clasifică în elastice și neelastice. **C.** elastice se produc cu conservarea energiei totale de translație, fără schimbarea energiei interne a particulelor sau transformarea lor (dacă acestea sînt compuse). Teoria c. elastice, ca orice altă problemă a două corpuri, se reduce la problema împrăștierii unei particule cu masa redusă în cîmpul de potențial $V(r)$ al unui centru fix. **C.** care au loc fără conservarea energiei de translație, deoarece o fracțiune din aceasta se transformă în energie internă a particulelor (energie de rotație, vibrație, electronică), se numesc c. neelastice. Prin c. neelastice se produc excitarea și ionizarea atomilor și moleculelor, reacțiile chimice, excitarea și dezintegrarea nucleelor, reacțiile nucleare etc.

C. *centrice și excentrice.* Dacă după c. cele două particule emergente se mișcă pe o aceeași dreaptă, c. este centrică sau frontală (parametrul de c. este nul). Aceste c. sînt puțin probabile (cu secțiune eficace mică), dar energia transferată este mare. **C.** pentru care parametrul de c. este finit și particulele emergente se mișcă după drepte care fac un anumit unghi cu direcția particulei incidente se numește excentrică. Astfel de c. sînt foarte frecvente, datorită valorilor mari ale secțiunilor eficace, dar energia transferată este mică. Din această cauză, în medie, contribuția acestor două tipuri de c. la transferul total de energie este aproximativ egală. Într-un proces real, c. elastice și neelastice nereactive și reactive se produc simultan, cu o pondere dependentă de mărimea secțiunii eficace, σ_t, care este determinată de structura chimică a partenerilor de c. și energia lor. Secțiunea eficace totală de c., σ_r, este dată de suma secțiunilor eficace de c. elastică, σ_{el}, și de c. neelastică, σ_{neel}:

$$\sigma_r = \sigma_{el} + \sigma_{neel} \qquad (4)$$

Fascicule moleculare. Prin fascicul molecular se înțelege un grup de molecule (atomi, ioni) ce se propagă într-o anumită direcție, cu viteză determinată, fără a avea loc c. Tehnica fasciculelor de particule aduce o contribuție importantă la rezolvarea unor probleme de structură a materiei în diferite nivele de organizare și stări de agregare, precum și de dinamică a reacțiilor chimice elementare. Așa, de exemplu, din studiul împrăștierii elastice a electronilor de către molecule s-au obținut informații asupra structurii acestora; împrăștierea elastică a electronilor și particulelor alfa de către

nucleu a oferit date asupra structurii acestuia; împrăştierea elastică a electronilor rapizi de către nucleoni (neutron, proton) a demonstrat existenţa unei structuri electromagnetice complexe a acestora. În sisteme atomice şi moleculare, studiul proceselor de c. elastică atom-moleculă şi moleculă-moleculă a permis determinarea potenţialelor de interacţie moleculară $V(r)$, care concordă bine cu valorile calculate teoretic (pentru $Ar - N_2$: $V(r) = \frac{567}{r^{7,06}}$ eV, $r = 2{,}04 - 2{,}53$ Å; pentru $He - CHF_3$: $V(r) = \frac{4{,}06 \cdot 10^5}{r^{15,43}}$ eV, $r = 2{,}33 - 2{,}63$ Å; pentru $CH_4 - CH_4$: $V(r) = \frac{5{,}64 \cdot 10^6}{r^{15,47}}$ eV, $r = 2{,}47 - 3{,}06$ Å; pentru $CHF_3 - CHF_3$: $V(r) = \frac{9{,}11 \cdot 10^{19}}{r^{32,15}}$ eV, $r = 3{,}46 - 3{,}88$ Å). Au fost studiate unele procese de c. neelastică nereactivă pentru care s-a determinat transferul de energie de translaţie în energie de rotaţie şi vibraţie. Contribuţii importante la dinamica reacţiilor chimice elementare au adus studiile proceselor de c. neelastică reactivă (la care participă molecule reactive) de forma $M + XY \rightarrow MX + Y$, în care M = metal alcalin şi XY = HCl, HI, Br_2, I_2, CH_3Br, CBr_4, $C(CH_3)_4$. Cercetarea experimentală a acestor c. reactive a condus la informaţii referitoare la parametrii potenţialelor de interacţie, energia de activare, distanţa tipică la care se produce reacţia, dependenţa secţiunii eficace de reacţie de parametrul de ciocnire şi energia reactanţilor. Dintre mecanismele de reacţie propuse se menţionează modelul „harpon" *(harpooning)* elaborat de M. Polanyi şi dezvoltat teoretic de J. Magee. De exemplu, pentru reacţia: $K + HCl \rightarrow K^+ \ldots Cl^- \ldots H) \rightarrow KCl + H$, atomul de potasiu cedează un electron atomului de clor, formînd ionul Cl^-, pe care îl reţine sub acţiunea forţei electrostatice.

Numărul de c. intermoleculare. C. intermoleculare se manifestă ca nealterate de prezenţa mediului, în gaze. Prezentăm în cele ce urmează rezultatele calculului numărului de c. între moleculele substanţelor gazoase, precum şi al unor mărimi legate de acesta. În legătură cu numărul de c. interesează de fapt două mărimi şi anume: frecvenţa c. şi numărul de c. propriu-zis. Frecvenţa c. se defineşte ca numărul de c. pe care le suferă o moleculă în unitatea de timp. Fie Z_{1n} — frecvenţa c. într-un gaz unitar. Numărul de c. propriu-zis sau, prescurtat, numărul de c. se defineşte cu numărul de c. binare (dintre perechi de molecule) în unitatea de timp şi pe unitatea de volum. Fie Z_{nn} acest număr într-un gaz unitar. Evident:

$$Z_{nn} = \frac{Z_{1n} n}{2} \tag{5}$$

unde n este numărul de molecule pe unitatea de volum. Calculele frecvenţei c. şi numărului de c. într-un gaz unitar au condus la următoarele rezultate ((Maxwell (1860)):

$$Z_{1n} = \sqrt{2}\,\pi\sigma^2 \bar{c} n \tag{6}$$

$$Z_{nn} = \frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\sigma^2 \bar{c} n^2 \tag{7}$$

unde σ reprezintă diametrul molecular, iar $\bar{c}$ — viteza mijlocie a moleculelor ce se calculează cu ajutorul formulei:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \tag{8}$$

în care R reprezintă constanta gazelor, T — temperatura (K) şi M — masa moleculară a gazului. Într-un amestec binar de gaze, cu n_1 şi n_2 molecule pe unitatea de volum, avînd diametrele T_1 şi T_2, precum şi masele moleculare M_1 şi M_2, frecvenţa c. unei molecule din specia 1 cu moleculele din specia a doua $Z_1 n_2$, precum şi numărul de c. între perechi de molecule diferite în unitatea de timp şi pe unitatea de volum se calculează respectiv cu ajutorul formulelor:

$$Z_{1n_2} = \sigma_{12}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} n_2 \tag{9}$$

$$Z_{n_1 n_2} = \sigma_{12}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} n_1 n_2 \tag{10}$$

unde diametrul de c. σ_{12} este dat de relaţia:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \tag{11}$$

Pentru calculul frecvenţei c. unei molecule din gazul 1, atît în raport cu propriile molecule, cît şi în raport cu moleculele gazului 2, se utilizează formula:

$$Z_1(n_1, n_2) = \sqrt{2}\,\pi\sigma_1^2 \bar{c}_1 n_1 + \pi\sigma_{12}^2 (\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{1/2}\, n_2 \tag{12}$$

Prin generalizarea formulei (10) se obţine următoarea formulă pentru calculul numărului de c. în unitatea de timp, pe unitatea de volum, Z, între moleculele distincte ale unui amestec de gaze:

$$Z = \Sigma_i \Sigma_j\, \sigma_{ij}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)\right]^{1/2} n_i n_j \tag{13}$$

Drumul liber mediu, l, se defineşte ca distanţa mijlocie care separă două ciocniri succesive ale unei molecule. Pentru un gaz unitar drumul liber mediu se calculează cu ajutorul formulei:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n} \tag{14}$$

Intervalul de timp mijlociu dintre cele două ciocniri ale unei molecule, $\bar{\tau}$, este dat de relaţia evidentă $\bar{\tau} = \frac{l}{\bar{c}}$ sau ţinînd seama de (14):

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n \bar{c}} \tag{15}$$

Pentru molecule obişnuite (mase moleculare de ordinul zecilor), în condiţii normale de temperatură şi presiune, $Z_{1n} \simeq 10^9 - 10^{10}\ s^{-1}$, $Z_{nn} \simeq 10^{28} - 10^{29}\ cm^{-3} \cdot s^{-1}$, $l \simeq 10^{-4} - 10^{-5}$ cm şi $\tau \simeq 10^{-9} - 10^{-10}$ s.

Durata unei c. Pentru calculul duratei unei c. între moleculele unui gaz unitar se consideră că c. începe la o distanţă dintre centrele moleculelor $\sigma_a (\sigma_a > \sigma)$, numită diametru efectiv de c. După ce moleculele se apropie în continuare şi centrele lor ajung la distanţa σ, acestea se despart din nou, c. considerîndu-se terminată cînd distanţa dintre centrele moleculelor atinge din nou valoarea σ_a. Distanţa parcursă în timpul c. este deci egală cu $2(\sigma_a - \sigma)$. Cunoscînd viteza relativă medie a sistemului format din cele două molecule, C_r, durata c. $\dot{\tau}$ va fi dată de relaţia:

$$\dot{\tau} = \frac{2(\sigma_a - \sigma)}{C_r} \tag{16}$$

Calculele arată că, pentru molecule obişnuite, în condiţii normale, $\dot{\tau} \simeq 5 \cdot 10^{-13}$s. Numărul de ciocniri triple Z_3, în

unitatea de timp și pe unitatea de volum, între moleculele unui gaz unitar, reprezintă o fracțiune din numărul de ciocniri binare $Z_{AA} = Z_2$ și se calculează cu ajutorul formulei:

$$Z_3 = Z_2 \frac{\sigma}{l} \qquad (17)$$

Cum $\sigma \simeq 10^{-8}$ cm și $l \simeq 10^{-5}$ cm, urmează că într-un gaz unitar $Z_3 = 10^{-3} Z_2$. În cinetica chimică interesează numărul de c. triple între gaze diferite ce pot interacționa chimic, ca de exemplu în sistemul:

$$O_2 + 2\,NO \rightarrow 2\,NO_2$$

și în altele similare reprezentate prin schema generală:

$$A + 2\,B \rightarrow \text{Produși}$$

Calculul numărului de c. triple corespunzător acestei scheme conduce la formula:

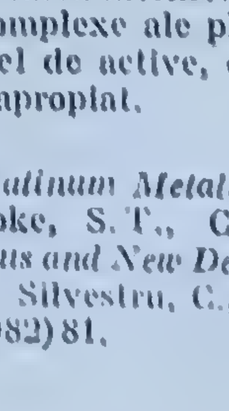
$$Z_3 = \pi \left\{ \sigma_A^3 \sigma_B^2 \left(\frac{8\pi RT}{M_B} \right)^{1/2} + \sqrt{2}\, \sigma_{AB}^2 \sigma_B^3 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \right\} n_A n_B^2 \qquad (18)$$

Bibl.: Ross, J., (ed.) *Adv. in Chem. Phys.*, vol. X, *Molecular Beams*, Interscience Publ., John Wiley, 1966; Gherasimov, I., (ed.), *Physical Chemistry*, vol. II, Mir Publishers, Moskva, 1974; Murgulescu, I. G., Segal, E., *Introducere în Chimia fizică*, vol. II, 1, Ed. Academiei R. S. România, București, 1979.

CIORĂNESCU-NENIȚESCU, Ecaterina. N. 15 aug. 1909, București. Chimist. Fiică a învățătorului Ion C., inițiator al învățământului de surdo-muți din țară. Soră a matematicianului Nicolae C., a literatului Al. C. și a poetului Ioan I. C., soție și colaboratoare a chimistului C. D. Nenițescu. Licențiată a Facultății de fizico-chimie a Universității din București (1931). Dr. în chimie cu teza de doctorat „Sinteze cu clorură de aluminiu în seria hidrocarburilor alifatice și aliciclice" sub conducerea prof. Nenițescu (1936). Asist. (1936), șef de lucrări (1941), conf. (1949), prof. la catedra de chimie organică a Facultății de chimie industrială a Institutului Politehnic din București (1962—1977) și profesor de chimie organică la Institutul de Petrol și Gaze din București (1947—1954). M. coresp. (1963) și m. titular (1974) al Academiei R. S. România. M. al Academiei Tiberina (Roma, 1971) și m. al Societății de chimie din New York (1971). A întreprins numeroase cercetări teoretice și aplicative în domeniul chimiei organice și al medicamentelor de sinteză. A realizat sinteza cetonelor prin acilarea alchenelor în prezența clorurii de aluminiu și a ilustrat mecanismul de transfer intermolecular de ioni de hidrură (în colaborare cu prof. Nenițescu). Autoare (1961—1963) a unei noi sinteze a alfa-aminocetonelor din azlactone și hidrocarburi aromatice, folosite ca intermediari pentru sinteze de sisteme heterociclice (oxazoli, imidazoli). În domeniul transpozițiilor solvolitice ale sistemelor benzo- și dibenzo cicloalcanice (cu cicluri medii) a contribuit la elucidarea naturii carbocationilor în special neclasici. A obținut rezultate deosebite (1961—1980) privind reacțiile de dublă lărgire de ciclu și stereospecificitatea lor, reversibilitatea reacției de lărgire-îngustare de ciclu (control cinetic *vs.* control termodinamic) „retro-pi-route", izomeria de valență la compuși de tipul dibenzo — $(CH)_{10}$. Lucrările cu caracter aplicativ, inițiate în 1945, au urmărit elaborarea unor procedee de sinteză a unor medicamente și intermediari pentru industria organică (sulfamide, medicamente antituberculoase, insecticide etc.), contribuind la primele realizări ale industriei de medicamente de sinteză din țară. În perioada 1961—1963 a realizat sinteza de substanțe cu acțiune antitumorală pornind de la ideea de a grefa o grupă cu acțiune citostatică pe molecula hormonilor sexuali. Inițiatoare și organizatoare a învățământului de chimie farmaceutică la Institutul Politehnic din București, a elaborat prima lucrare românească în domeniu (*Medicamente de sinteză*). Împreună cu prof. Nenițescu a contribuit la crearea și organizarea laboratoarelor didactice și de cercetare de chimie organică.

Op. pr. Medicamente de sinteză (ed. I, 1957; ed. II, 1966). — *Durch Aluminiumchlorid Katalysierte Reaktionen XV. Mitteilung Über die Darstellung gesättiger Ketone durchAnlagerung von Säurechloriden an Olefine und Hydrierung mittels Aluminium chlorids*, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", 69, 1820 (1936, în colab.); *Durch Aluminiumchlorid Katalysierte Reaktionen XIII. Mitteilung. Veruchezur Synthese von Versuche zur Synthese von Verbindungen mit dem Steringerüst*, în „Ber. dtsch. chem. Ges.", 75, 1765 (1942, în colab.); *Sinteza α-aminocetonelor*, în „Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R.", 114 (1961, în colab.); *O sinteză a α-aminocetonelor ciclice*, în „Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R.", 149 (1961, în colab.); *Substanțe cu acțiune anticanceroasă potențială.* III. *Azotiperite din clasa corticosteroizilor*, în „Studii și cercet. chim.", 11, 1433 (1963, în colab.); *Ion Pairs as Intermediates in the Rearrangements of the Dibenzocycloheptatrienylmethyl and Dibenzocyclooctatrienyl Systems*, în „Tetrahedron Letters", 38—39 (1964, în colab.); *Carbonium-Ionen Reaktionen* VI. *Solvolytische Umlagerungen der Ditosylate von 9,10-Bis-hydroxymethyl-9,10-dihydro-phenanthren*, în „Liebigs Ann. Chem.", 739, 121 (1970, în colab.); *Spectro-Stereochemistry Correlations for Bicyclic Rigid Arylidenecyclohexanones*, în „Rev. de Chim.", 17, 1235 (1972, în colab.).

CISPLATIN, preparat citostatic anorganic, deosebit de eficient în cancerul ovarian și testicular (adenocarcinom), cu compoziția *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (*cis*-diamminodicloroplatină). C. este o combinație coordinativă a platinei divalente, cu structură plan-pătrată:



Se prepară prin acțiunea amoniacului asupra $K_2[PtCl_4]$, când se formează un produs galben, greu solubil (descris în literatura veche sub numele de „sarea lui Peyrone"), alături de compușii $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$ („sarea lui Magnus", verde, greu solubilă) și $K[PtCl_3(NH_3)]$ („sarea lui Cosa", galbenă, solubilă în apă). Activitatea citostatică a c. a fost descoperită întîmplător de B. Rosenberg în 1968, și în urma unor testări riguroase care i-au demonstrat eficacitatea, a fost autorizat în 1978 pentru aplicații clinice. Doza terapeutică: cca 8 mg/kg corp. În aplicarea c. trebuie să se țină cont de efectele secundare, în special toxicitate renală, vomă și grețuri, scăderea sau chiar pierderea auzului. Toxicitatea renală este considerabil redusă prin administrarea simultană de manitol (pentru a produce diureză). Descoperirea activității antitumorale a c. a deschis o cale nouă în chimioterapia cancerului și a fost urmată de cercetarea intensivă a efectului terapeutic și al altor combinații complexe ale platinei, dintre care mai multe s-au dovedit la fel de active, cu reale perspective de aplicare într-un viitor apropiat.

Bibl.: Wiltshaw, E., *Platinum Metals Review*, 23 (1979) 90; Prestayko, A. W., Crooke, S. T., Carter, S. K., (editors) *Cisplatin — Current Status and New Developments*", Academic Press, New York, 1980; Silvestru, C., Haiduc, I., în *Rev. de Chimie*, București, 33 (1982) 81.

CISTEINĂ, (acid α-amino-β-mercaptopropionic), $HSCH_2CH(NH_2)COOH$, $C_3H_7NO_2S$, masa mol. 121,16, substanță cristalină, solubilă în apă, acid acetic sau soluție apoasă de amoniac; $[\alpha]_D$ al enantiomerului L este — 20,0° (H_2O), + 7,9° (HCl, 5N), + 15,7° (AcOH) ($c = 2$, t 25°C). Constantele de aciditate: pK_1(COOH) 1,96; pK_2 (NH_3^+) 8,18; pK_3 (SH) 10,3; punctul izoelectric 5,1. Produce o colorație albastru închis cu soluția apoasă de clorură ferică. Clorhidratul, cristale cu p.t. 175...178°C (desc.). C. a fost descoperită și denumită astfel (din gr. *cyste* = vezică) de Baumann, în 1884, prin reducerea cistinei cu staniu și acid clorhidric. Structura exactă a c. a fost stabilită de Neuberg (1902) și Friedmann (1903) prin conversie în acid ditiolactic. C. este clasificată ca aminoacid neesențial. Din hidrolizatele proteinice nu se izolează decît cistina datorită ușurinței cu care c. suferă dimerizarea oxidativă în contact cu oxigenul atmosferic. Conținutul de c. (+ cistină) în diverse proteine vegetale și animale este dat în tabelul 1:

Tabelul 1

Proteină	Cisteină, %
Zeină	0,8
Gliadină (din grîu)	2,3
Edestină (din cînepă)	0,9
Insulină	12,5
Proteine musculare	1,1
Albumină (din serul bovin)	6,52
β-Lactoglobulină	3,38
γ-Globulină (ser uman)	3,14
Miosină	1,45
α-Caseină	0,48
Hemoglobină (cal)	1,09
Keratină (lînă)	12,0

Prima sinteză a c. a fost realizată de Erlenmeyer și Stoop, în 1903, din serină, prin tratare cu pentasulfură de fosfor. Într-o altă variantă, substituția grupei hidroxil a serinei printr-o grupă tiolică se poate realiza și cu acid tioacetic. C. se poate prepara prin metoda hidantoinică (Bücherer), pleeînd de la dietilacetalul bromoacetaldehidei și benzilmercaptan în prezență de etoxid de sodiu, după schema:

$$BrCH_2CH(OC_2H_5)_2 + PhCH_2SH \xrightarrow{EtONa}$$

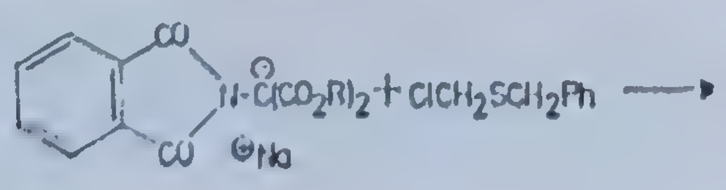
$$\rightarrow PhCH_2SCH_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl} PhCH_2SCH_2CHO \xrightarrow{NH_4CN,CO_2}$$

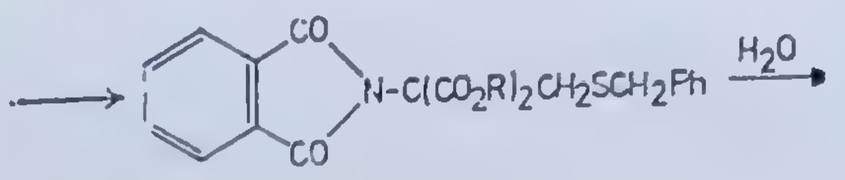
$$\rightarrow PhCH_2SCH_2-\underset{\underset{NH}{|}}{CH}-\underset{\underset{NH}{|}}{CO}\rightarrow \quad (CO)$$

$$\rightarrow PhCH_2SCH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow{Na/NH_3(l)}$$

$$\rightarrow HSCH_2CH(NH_2)COOH$$

Un alt procedeu de sinteză (du Vigneaud, 1939) constă din condensarea clorometil benzil sulfurii cu ester ftalimidomalonic, urmată de hidroliza la benzilcisteină și eliminarea grupei benzil prin reducere cu sodiu în amoniac lichid:





$$HOOC-CH(NH_2)CH_2SCH_2Ph \xrightarrow{Na/NH_3(l)} HOOC-CH(NH_2)CH_2SH$$

O altă metodă se bazează pe reacția esterului α-cloroacrilic cu tiouree, urmată de tratarea cu amoniac și formarea unui derivat de tiazolină care este deciclizat reductiv la c. cu amalgam de sodiu sau prin electroliză:

$$CH_2=C(Cl)COOCH_3 + H_2NCSNH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[H_2N-\overset{+}{C}(=N)-S-CH_2CH(Cl)COO^-\right] \xrightarrow{NH_3}$$

$$\rightarrow \underset{\underset{N}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{C}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{H_2} HSCH_2CH(NH_2)COOH$$

(S; NH_2)

O metodă mai recentă este adiția benzilmercaptanului la α-cloroacrilonitril, urmată de debenzilare prin metoda uzuală cu sodiu metalic în amoniac lichid (Micheel, 1952):

$$PhCH_2SH + CH_2=C(Cl)-CN \rightarrow PhCH_2SCH_2CH(Cl)CN \xrightarrow[H_2O]{NH_3}$$

$$\rightarrow PhCH_2SCH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow{Na/NH_3(l)}$$

$$\rightarrow HSCH_2CH(NH_2)COOH$$

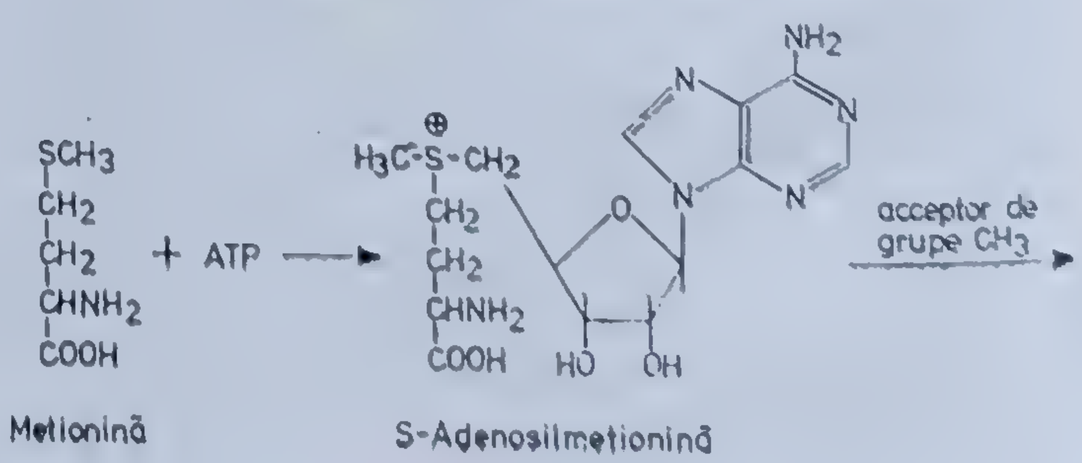
C. se mai poate prepara prin adiția acidului tioacetic la acid acetamidoacrilic (rezultat prin condensarea acidului piruvic cu acetamidă) (Behringer, Farlow, 1948):

$$CH_3COSH + CH_2=C(NHCOCH_3)COOH \rightarrow$$

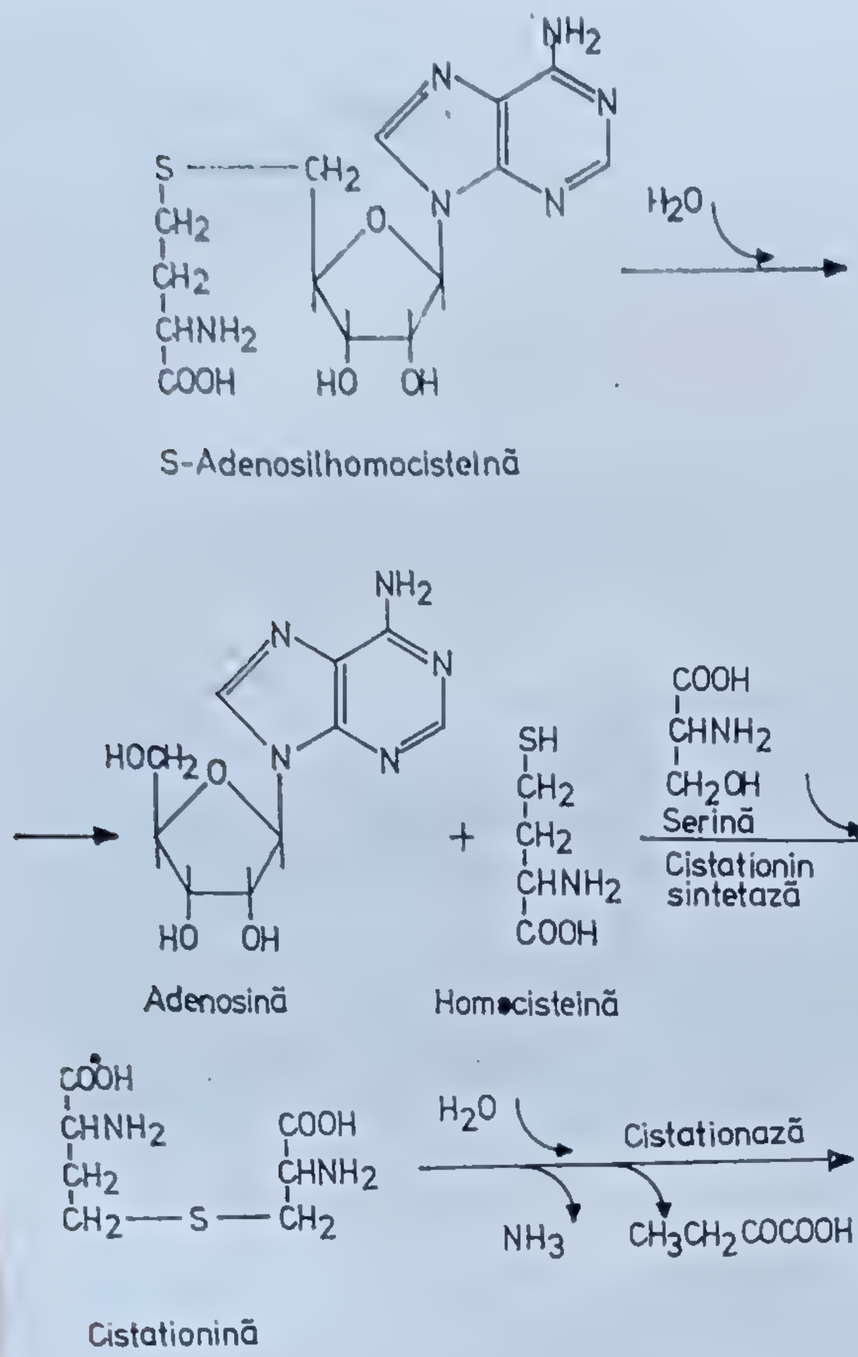
$$\rightarrow CH_3COSCH_2CH(NHCOCH_3)COOH \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow HSCH_2CH(NH_2)COOH$$

Deoarece cistina se izolează relativ ușor din hidrolizatele de keratină, s-au pus la punct numeroase variante de reducere a acesteia la c. Printre acestea sînt tratarea cu acid tioglicolic în soluție neutră sau alcalină, cu sodiu metalic în amoniac lichid, cu staniu și acid clorhidric sau metode electrolitice în soluție apoasă de amoniac sau de acid clorhidric. În organism, c. este sintetizată din metionină după schema:



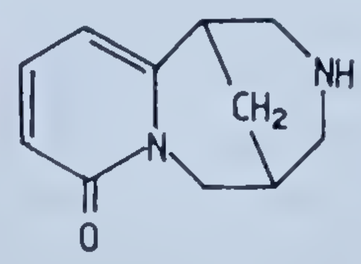
Metionină — S-Adenosilmetionină



Catabolismul **c.** se face prin decarboxilare în prezența cisteindecarboxilazei la tioetanolamină, componentă a coenzimei A, fie prin oxidare la acid cisteinsulfinic, în prezență de NADP, de ioni de fier (II) și de oxigen. Acidul cisteinsulfinic se poate degrada oxidativ la taurină care se acumulează în ficat unde participă la sinteza acidului taurocolic. V. și *Aminoacizi, Cistină.*

CISTINĂ (acid 3,3′-ditiobis(2-aminopropanoic)), $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, $HOOC-CH(NH_2)-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, masa mol. 240,31, compus cristalin cu p.t. 258°C (desc.); solubilitatea în apă 0,01 g/100 g apă la 25°C; solubilă în acizi minerali și în soluții apoase de alcalii, insolubilă în alcool etilic; $[\alpha]_D$ al enantiomerului L — 509,20° (HCl *N*), — 168,1° (NaOH, *N*) (c. 1, *t* 25°C), punct izoelectric 4,6. Formează un ester dimetilic, lichid siropos, bis-clorhidrat, p.t. 173°C. **C.** a fost primul aminoacid izolat de Wollaston în 1810 din calculi renali; l-a numit oxid cistic datorită caracterului său aparent amfoter, de a se dizolva atît în soluții de baze, cît și în soluții acide. Formula moleculară corectă a fost stabilită de Thaulow în 1838. Denumirea de **c.** a fost introdusă de Berzelius în 1833. Abia în 1899 Mörner studiază sistematic **c.** izolată din hidrolizatele proteice de coarne. Din hidrolizatele proteice se izolează doar **c.**, dacă nu se iau măsuri speciale de a împiedica oxidarea cisteinei. Conținutul cel mai bogat de **c.** îl au keratinele din păr și coarne. **C.** se izolează din hidrolizatele de păr, pe baza solubilității sale, care este cea mai redusă dintre toți aminoacizii din hidrolizate. Izolarea **c.** din hidrolizatele proteice se face și mai ușor sub forma complexului de cupru, folosind ca agent de precipitare oxidul cupros (Embden, 1901). Randamentul de **c.** pură izolată din păr este de cca 5%, după o hidroliză de 18 h, cu un amestec de acid clorhidric și acid formic la aprox. 110°C. **C.** se prepară ușor din cisteină, prin oxidare cu aer, în prezență de clorură ferică în mediu de amoniac. **C.** este o componentă esențială a mediilor de creștere a *Corynbacterium diphtheriae*, pentru producerea toxinei difterice. S-a mai raportat că lactația și creșterea părului sînt stimulate prin administrarea orală de **c.** În cazul cistinuriei, un dereglaj metabolic destul de rar, se elimină prin urină cantități mari de **c.**
V. și *Cisteină.*

CITIZINĂ, (1), $C_{11}H_{14}N_2O$, alcaloid cu masa mol. 190,11; p.t. 151,5...155,5°C, $[\alpha]_D^{17}$ — 119,57° (H_2O); cristalizează din acetonă în prisme, ușor solubilă în apă, alcool etilic și cloroform, greu solubilă în eter etilic și benzen. **C.** este o bază tare care formează săruri cristaline cu acizii: **c.** HCl.H_2O cristalizează în prisme — incoloră, **c.** HCl.3 H_2O cristale aciculare galbene, **c.** HI.H_2O prisme galbene, **c.** 2 H_2SO_4 ace higroscopice, **c.** $HAuCl_4$ ace roșii-brune, p.t. 220°C, greu solubilă în apă fierbinte, **c.** HNO_3.H_2O ace, $[\alpha]_D$ — 81,3°, tartrat de **c.**, p.t. 130—1°C, picratul de **c.**, p.t. 277°C. Este cunoscut un *N*-nitrozo-derivat, p.t. 177°C și *N*-acil-derivați, ca de exemplu: *N*-acetil-**c.**, p.t. 208°C, mono-*N*-benzoil-**c.**, p.t. 116°C, *N*-metil-**c.**, p.t. 136°C, $[\alpha]_D$=234° (în H_2O), *N*-*p*-toluensulfonil **c.**, p.t. 206—208°C. **C.** tratată cu H_2O_2 formează hidroxi-**c.**, $C_{11}H_{13}N_2OOH$, p.t. 223—226°C, iar prin reducere electrolitică se obține tetrahidro-**c.**, $C_{11}H_2N_2O$, sub formă de ulei, cu p.f. 270°C/760 mm Hg. În soluție apoasă, **c.** și sărurile sale dau o colorație roșie cu sărurile ferice, care se decolorează la adăugare de H_2O_2, la temperatura camerei și care prin încălzire se colorează în albastru deschis (reacția van de Moers). **C.** este un alcaloid care se găsește în numeroase specii de plante din familia *Papilionaceae*, ca de exemplu: *Anagyris foetida, Baptisia australis, B. tinctoria, Cytisus laburnum, Euchrista horsfieldi, Genista tinctoria, Sophora chrysophylla, S. microphylla, S. secundiflora, S. tomentosa,* Conținutul în **c.** variază cu specia, între 1—3,5% fiind întovărășită de anagirină și *N*-metil-**c.**



1

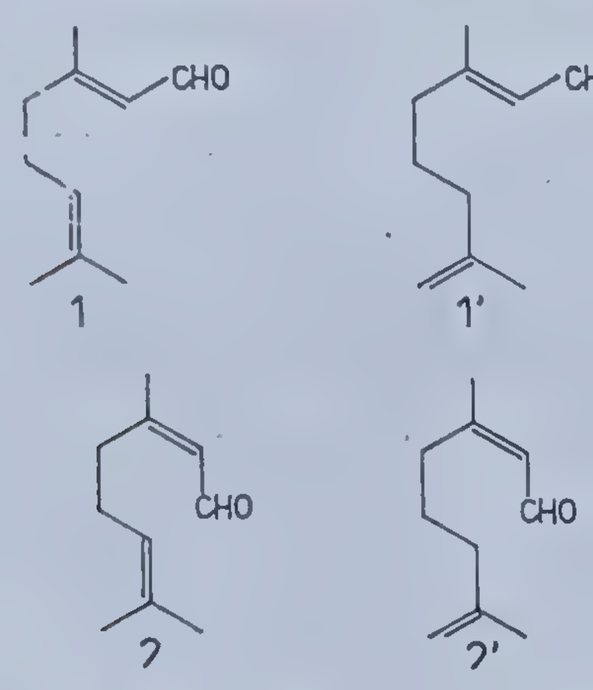
Mod de preparare. **C.** se obține din materialul vegetal prin extracție cu solvenți organici, în mediu alcalin, sau cu apă, în mediu acid. Cea mai cunoscută metodă constă în pulverizarea semințelor de *C. laburnum*, alcalinizarea pulberii cu apă de var și tratarea sub agitare sau într-un aparat Soxhlet cu cloroform. După separarea materialului vegetal, solventul organic se concentrează sub presiune redusă și se tratează cu eter de petrol. Din acest amestec de solvenți, precipită **c.** brută, care se dizolvă în soluție diluată HCl, se decolorează cu cărbune, se alcalinizează și soluția apoasă de alcaloizi se extrage cu cloroform. Soluția cloroformică se usucă pe Na_2SO_4 anhidru, se concentrează la volum redus și **c.** cristalizează. De asemenea, **c.** se poate purifica prin distilarea **c.** brute sub vid și cristalizare din acetonă.
Acțiunea fiziologică. **C.** este foarte toxică, asemenea nicotinei. Acționează ca excitant al sistemului nervos central, în special asupra centrilor respiratori și vasomotori din bulb, de aceea în doze terapeutice se folosește ca analeptic respirator. De asemenea, acționează asupra sistemului cardio-vascular, prin stimularea nucleilor centrali ai vagului, determinînd o creștere a presiunii arteriale și o creștere a ritmului cardiac. Avînd o acțiune asemănătoare cu nicotina, a fost folosită în combaterea fumatului.

CITOCROMI, enzime de oxidoreducere care fac parte din grupa mare a enzimelor care catalizează procesele de oxidare și reducere din celula vie, procese care stau la baza activității fiziologice, prin eliminarea cantității de energie de care are nevoie organismul pentru a-și desfășura activitatea. Prin acțiunea de cataliză a **c.**, organismul degradează pe cale oxidoreductivă componentele aduse prin alimentație, eliberînd energie. **C.** intervin în aceste reacții prin transport de electroni, alături de celelalte enzime oxidoreducătoare care

intervin prin transport de oxigen sau hidrogen. C. se găsesc în totalitatea celulelor organismului, la nivel mitocondrial, şi mai ales acolo unde capacitatea respiratorie a celulei este mai intensă. Au fost semnalaţi pentru prima dată de MeMunn (1883), iar Keilin (1925) îi identifică pe cale spectroscopică, le dă denumirea de **c.** şi le precizează rolul fiziologic. **C.** sînt din punct de vedere chimic heteroproteide, cu grupare prostetică feroporfirinică, analogi cu hemoglobina. Identificarea şi dozarea **c.** se face pe cale spectroscopică, constatîndu-se benzi de absorbţie caracteristice la trei categorii de **c.**, notaţi în ordine alfabetică *a*, *b* şi *c*. Dintre toţi, **c.** cel mai stabil şi care s-a obţinut sub formă pură este **c.c**. Preparat iniţial de Theorell, a fost apoi obţinut sub formă pură cristalizată, cu masa moleculară de 15 000. S-a stabilit că **c.c** conţine în structură un ciclu porfirinic conţinînd S, un atom de fier şi o proteină. Funcţia **c.** se referă la catalizarea transferului electronilor de pe un compus care se oxidează pe un compus care se reduce. Această funcţie este asigurată de fierul din molecula **c.** care trece reversibil din forma FeIII (oxidată) în forma FeII (redusă). Reacţia de oxidoreducere a **c.** este catalizată, la rîndul ei, de o enzimă denumită citocromoxidază, a cărei structură chimică a fost indicată iniţial de Warburg şi denumită de el ferment respirator. Citocromoxidaza completează astfel sistemul citocromic răspunzător de respiraţia celulară.

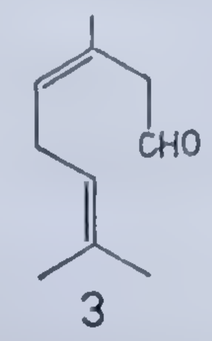
CITOSTATICE, v. ANTICANCEROASE

CITRAL (3,7-dimetil-2,6-octadienal), $C_{10}H_{16}O$, masa mol. 152,23, lichid incolor cu miros puternic de lămîie. Există sub două forme izomere geometrice: **c.***a* (geranial, forma *cis*) (**1**, **1′**) şi **c.***b* (neral, forma *trans*) (**2**, **2′**), fiecare formă prezentînd doi izomeri de poziţie: izopropenilidenic (**1**, **2**) şi izopropenilic (**1′**, **2′**). Datele spectrale indică însă o predominare netă a formei izopropenilidenice:



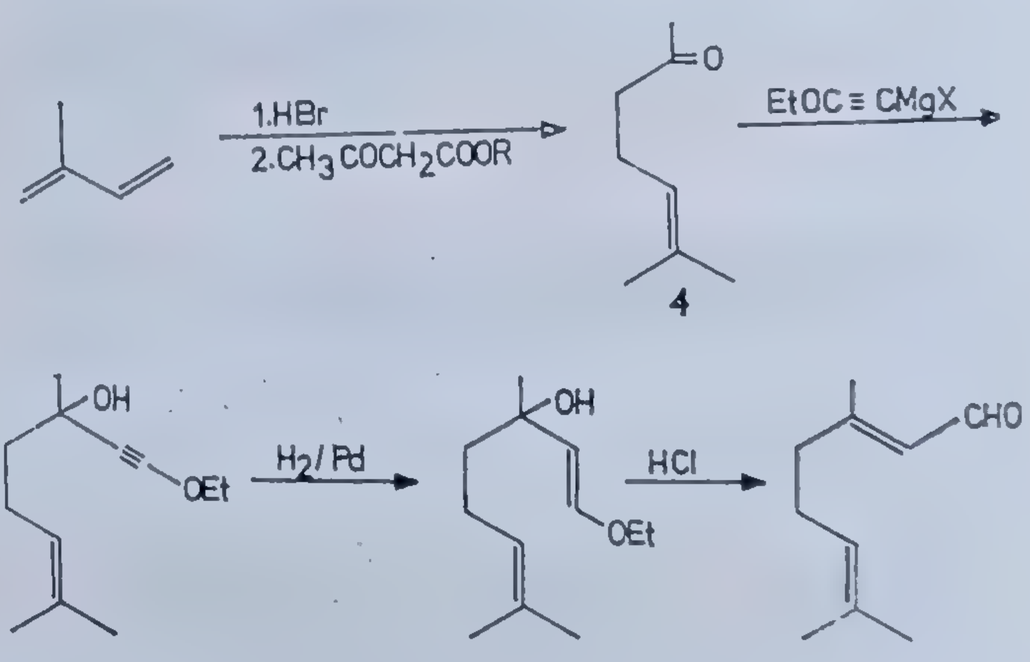
Produsul natural este constituit din ambele forme, *a* şi *b* (**1**, **1′**, **2**, **2′**). Cei doi izomeri se separă cel mai uşor pe baza vitezei diferite de formare a combinaţiilor bisulfitice: **c.***a* reacţionează mai rapid. De asemenea, **c.***a* se condensează mai rapid cu acidul cianoacetic, formînd acid citrilidencianoacetic.

C. se dizolvă în etanol 70% în proporţie de 1 vol la 3 vol. lemonalcool. **C.** se găseşte în numeroase uleiuri eterice; în lemongrass (*Cymbopogon flexuosus*, *Andropogon nardus*), în proporţie de 70—85%, din care cca 90% este **c.***a*. Se mai găseşte în cantităţi mici şi în uleiul de lămîie (2—5%), mandarine, trandafiri. S-a izolat şi un γ-**c.** (3,7-dimetil3, 5-octadienal) (3) din uleiul de lămîie:

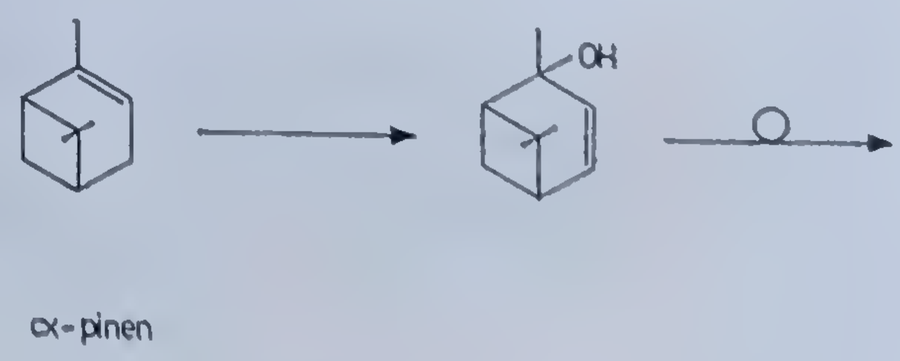


3

Cei doi izomeri geometrici ai **c.** (*a*, *b*) se pot obţine în stare pură prin oxidarea alcoolilor corespunzători, geraniolul şi, respectiv, nerolul, cu dicromat de potasiu şi acid sulfuric. Industrial, **c.** se izolează din lemongrass prin distilare fracţionată în vid, separîndu-se de metilheptenonă (**4**) care are un miros neplăcut. Purificarea se face prin combinaţia bisulfitică, în mediu slab alcalin, în prezenţa unui solvent organic pentru a împiedica polimerizarea. **C.** se mai poate obţine prin oxidarea linaloolului cu acid cromic sau din clorura de geranil cu hexametilentetramină (Sommelet). Au fost elaborate mai multe procedee de sinteză totală a **c.** Metoda Arens şi van Dorp (1948) pleacă de la izopren:

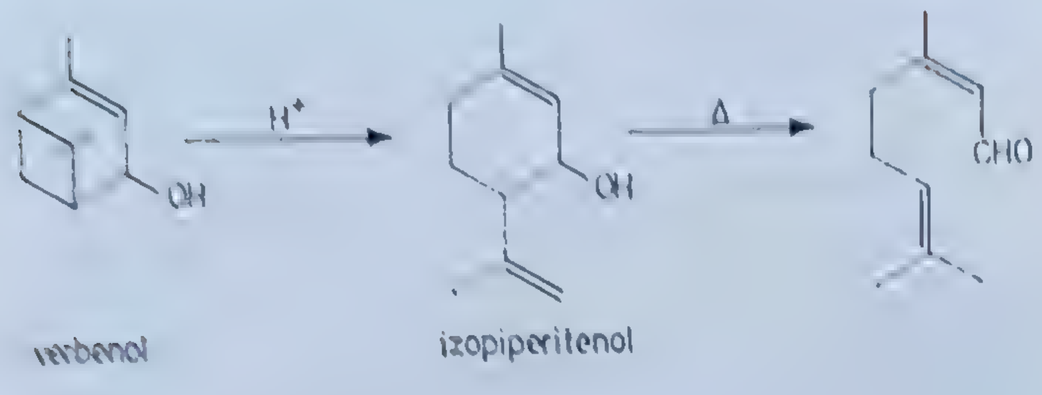


Metoda Booth-Klein (1953) pleacă de la α-pinen:



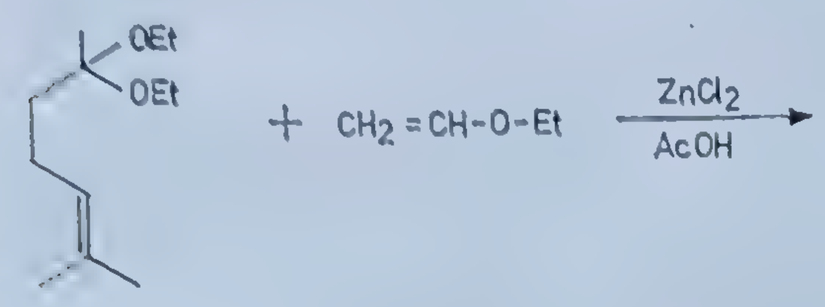
α-pinen

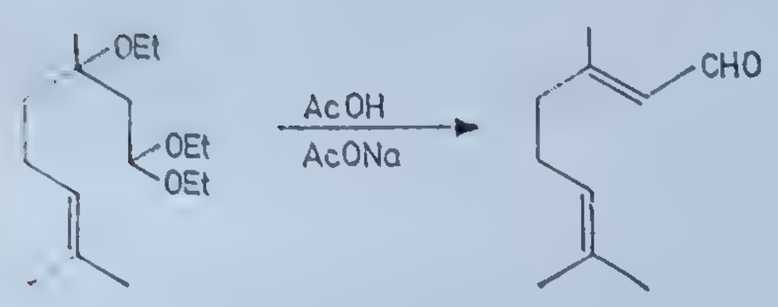
	C.*a*	C.*b*
p.f.	118—119°C/20 mmHg	117—118°C/20 mmgH
d_4^{20}	0,8808	0,888
n_D^{20}	1,4801	1,4900
semicarbazonă, p.t.	164°C	171°C
acid citril-β-naftocinconinic, p.t.	202°C	202°C
acid citrilidencianoacetic, p.t.	122°C	95°C
oximă, p.f.	143—145°C/12 mmHg	137°C/11 mmHg
2,4-dinitrofenilhidrazonă, p.t.	108—110°C	96°C



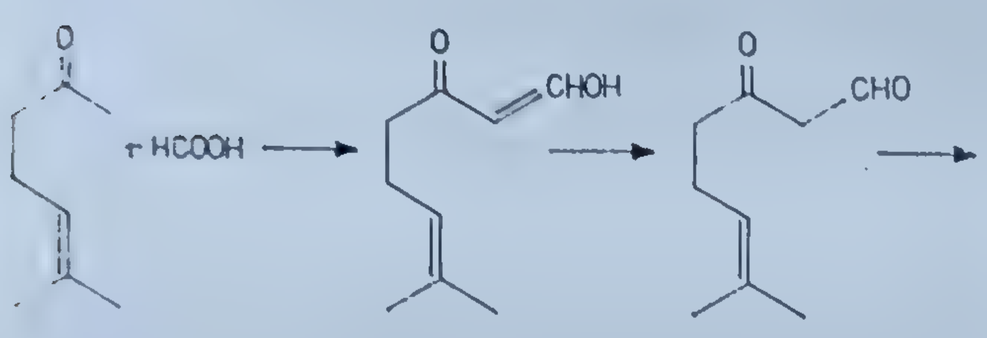
verbenol izopiperitenol

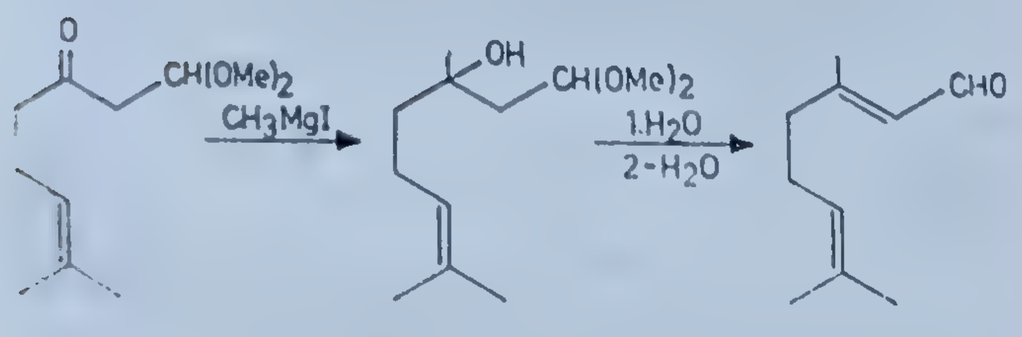
Metoda Samochvalov (1958) foloseşte ca materie primă dietilacetalul metilheptenonei:



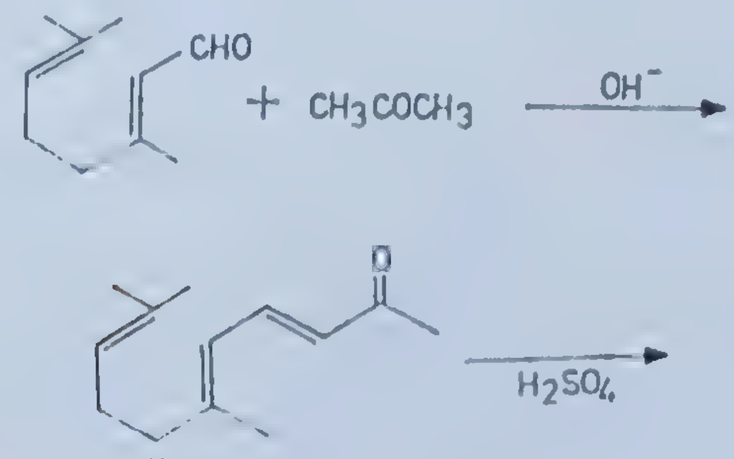


Metoda Redel şi Raymond (1962) foloseşte tot metilheptenonă:

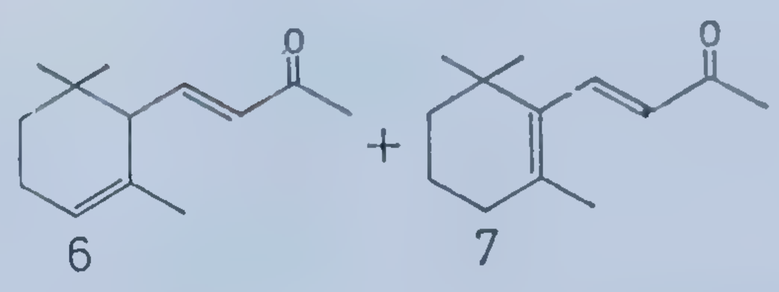




C. participă în reacţiile caracteristice ale aldehidelor. Prin reducere cu amalgam de sodiu sau electrolitic se formează izomerii *cis* şi *trans*-geraniol, respectiv nerol. Hidrogenarea în prezenţă de nichel conduce la citronelal, iar cu platină la 3,7-dimetiloctanol. Prin oxidare se formează acizii geranici corespunzători. C. condensează cu acetona în condiţii slab bazice (hidroxizi alcalini sau alcalino-pămînţoşi, amiduri alcaline, alcoxizi, fenoxizi) formînd pseudoionona (5) (Tiemann şi Krüger, 1893), care se ciclizează în prezenţă de acizi la un amestec de α- (6) şi β-ionone (7). Cu acid fosforic rezultă în special α-iononă, pe cînd acidul sulfuric conduce la β-iononă:

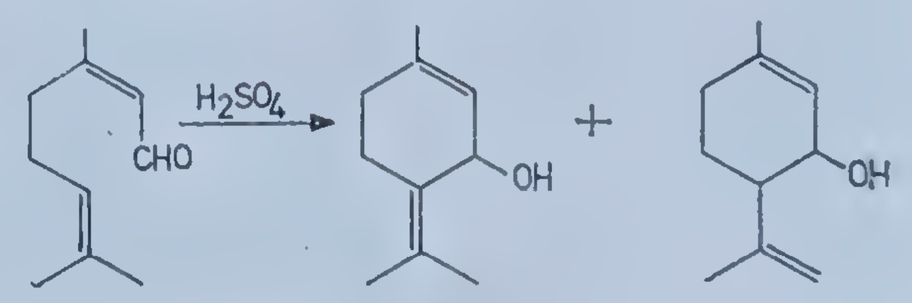


5

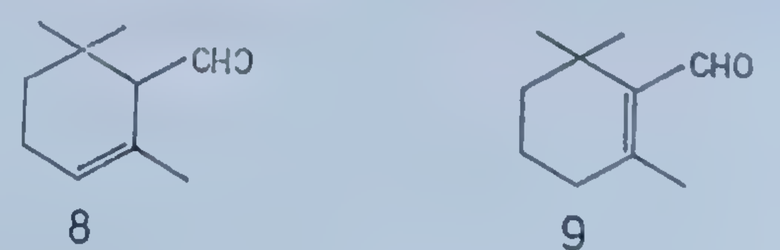


6 7

Prin reacţii analoage cu etil metil cetonă rezultă pseudometilionone care trec apoi în metilionone. Sub acţiunea acidului sulfuric de concentraţie 50% c. se ciclizează şi formează doi alcooli ciclici nesaturaţi izomeri (Verley, 1899):



În continuare, aceştia se transformă sub acţiunea deshidratantă a acidului sulfuric pînă la *p*-cimen (*p*-izopropiltoluen sau *p*-metilcumen).
Dacă se protejează grupa aldehidică prin formare de baze Schiff cu anilina, prin ciclizare rezultă α- (8) şi β-ciclocitral (9)



8 9

C. polimerizează uşor în mediu alcalin, formînd un produs solid cu p.t. 82°C. C. este un odorant cu numeroase utilizări, mai ales în parfumerie şi în industria alimentară pentru aroma sintetică de lămîie. Se mai utilizează ca materie primă pentru sinteza iononei, care se foloseşte la fabricarea vitaminei A. În industria farmaceutică se foloseşte ca antihistaminic şi analgezic în preparatele oftalmologice.

CITRIC, ACID ~ (acid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxilic, acid β-hidroxitricarbalilic), $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$, $C_6H_8O_7$, masa mol. 192,12, cristale incolore, translucide, inodore, cu gust plăcut uşor acid; poate cristaliza din soluţii apoase la rece ca monohidrat sub formă de cristale rombice, cu masa mol. 210,14. Acidul citric monohidrat este stabil la aer cu umiditate normală, dar pierde uşor apa de cristalizare în atmosferă uscată sau în vid; prin încălzire lentă, pierde apa de cristalizare la 70...75°C şi se topeşte complet în intervalul 135...152°C; la încălzire rapidă, pierde apa la 100°C şi se topeşte net la 153°C. Densitatea acidului monohidrat este 1,542, iar a acidului anhidru 1,665. Acidul citric este uşor solubil în apă, parţial solubil în alcooli alifatici inferiori şi greu solubil în eter etilic. Acidul anhidru este insolubil în cloroform, tetraclorură de carbon, benzen,

toluen, sulfură de carbon. În tabelul 1 sînt date solubilităţile acidului citric în diverşi solvenţi uzuali.

Tabelul 1

Solubilităţile acidului citric în diverşi solvenţi

Solvent	Temperatură °C	Solubilitate g/100 g soluţie	Densitate
	Monohidrat		
Apă	10	54,0	
	20	59,2	
	30	64,3	
	36,6 [a])	67,3	
	40	68,6	
	50	70,9	
	60	73,5	
	70	76,2	
	80	78,8	
	90	81,4	
	100	84,0	
Alcool metilic	19	197,0 [b])	
Alcool etilic — apă			
20 : 80	25	66,0	1,286
50 : 50	25	63,3	1,237
Alcool etilic	25	49,8	1,068
Alcool propilic	19	62,8 [b])	
Alcool amilic	25	15,43	0,8774
Acetat de etil	25	5,276	0,9175
Acetat de amil	25	5,98	0,8917
Eter etilic	25	2,174	0,7228
Cloroform	25	0,007	1,485
	Anhidru		
Acetat de amil	25	4,22	0,8861
Eter etilic	25	1,05	0,7160

a) punct de tranziţie
b) în 100 g solvent

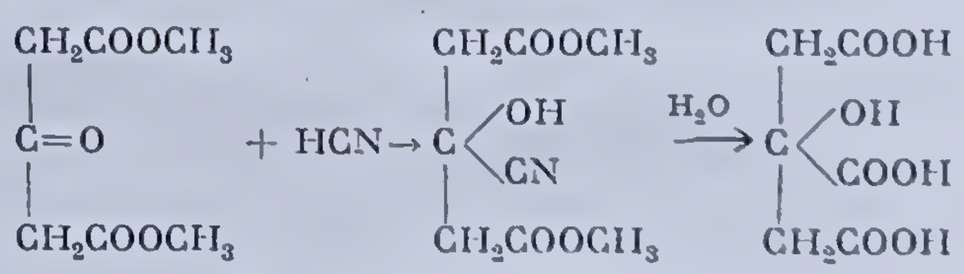
Este un acid organic destul de tare: $K_{a_1} = 8{,}2 \cdot 10^{-4}$, $K_{a_2} = 1{,}77 \cdot 10^{-5}$ şi $K_{a_3} = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ la 18°C. Scheele a izolat acidul citric din zeama de lămîie, în 1784. Prima menţiune a unei substanţe acide în zeama de lămîie se face în lucrarea *Speculum Naturalae* a alchimistului Vincentius Bellovacensis, în jurul anului 1200, care recomanda utilizarea acesteia ca solvent acid. Liebig a stabilit structura de acid hidroxitricarboxilic în 1838, iar prima sinteză din glicerol s-a făcut în 1880 de Grimaux şi Adam. Metoda de biosinteză a fost descoperită de Wehmer în 1893. Acidul citric este foarte răspîndit în stare liberă, în plante şi animale. Cel mai răspîndit este în sucul fructelor din specia *citrus* — lămîi, portocale, grepfruturi, ceea ce i-a conferit şi numele. În zeama de lămîie, *Citrus medica*, ajunge la o concentraţie de 7—9%. Se mai găseşte în afine, coacăze, agrişe, sfeclă, alături de acidul malic în vişine, zmeură, fragi, căpşuni. Ca acid liber sau ca sare se găseşte în sucul şi seminţele multor flori şi plante. Vinul poate conţine cca 0,4 g/l, iar laptele acru poate avea între 1—4 g/l. Ionul citrat se găseşte în frunzele de tutun sub formă de sare de nicotină. Ionul citrat există în mod normal în sînge, urină, fluidele animale. Serul sanguin conţine cca 25 mg/l. Omul elimină normal prin urină 0,5 g/zi. În tabelul 2 se prezintă aria de răspîndire a acidului citric. Acidul citric poate fi produs de numeroase ciuperci şi bacterii. Wehmer a descoperit în 1893 două ciuperci, *Cytromices pfefferianus* şi *Cytromices glaber*, capabile de a produce acidul citric prin fermentaţia soluţiilor de zaharuri. Ulterior s-a stabilit că fermentaţia citrică poate fi produsă de ciupercile din clasa *Citromicetеae*, *Penicillium* şi *Aspergillaceae* şi că ar avea loc prin condensarea acidului oxalilacetic cu acidul acetic, care este prima etapă din ciclul acizilor tricarboxilici

Tabelul 2

Răspîndirea acidului citric în natură

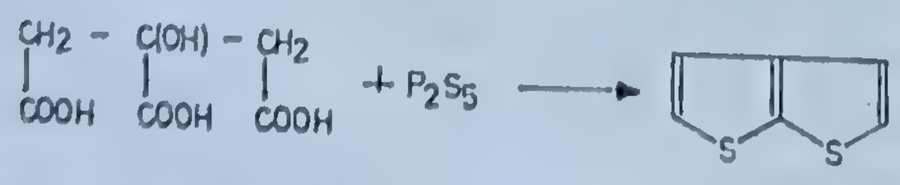
	%
Lămîi	7—9
Portocale	0,4—2,5
Coacăze roşii	2—3,5
Coacăze negre	3,5
Afine	1,0—1,2
Fragi	1,05—1,18
Merişor	1,3
Zmeură	1,2—2,4
Mure	0,8—1,1
Agrişe	1,86
Cireşe	0,025
Caise	0,36
Prune	0,84—0,97
Mere	0,16
Rodii	0,46—3,6
Struguri	0,3
Cartofi	1,0
Tomate	0,06—0,81
Lapte uman	0,03—0,12
Lapte de vacă	0,1—0,4
Muşchi (iepure)	0,025
Oase (om)	1,3
Oase (cornute)	0,27
Rinichi (iepure)	0,006
Păr (cal)	0,027
Blană (şoarece)	0,133

de degradare aerobă a glucidelor. În afară de metoda Grimaux-Adam, care pleacă de la glicerol prin intermediul 1,3-dicloroacetonei, urmată de reacţia cu cianură de sodiu şi acid cianhidric, o altă variantă utilizează ca materie primă esterul acetondicarboxilic, pe care îl tratează cu acid cianhidric, formează cianhidrina, pe care apoi o hidrolizează la acid citric:



O altă metodă se bazează pe condensarea esterului bromoacetic cu ester oxalilacetic din care rezultă citrat de trietil. Cele trei metode actuale de fabricare a acidului citric sînt: fermentaţia soluţiilor de zaharuri, extracţia din sucurile de lămîie şi extracţia din deşeurile de la conservele de ananas. Separarea acidului citric se face în toate cazurile sub formă de citrat de calciu, care se tratează apoi cu acid sulfuric pentru a obţine acidul liber. Acidul citric monohidrat se obţine prin recristalizarea din apă, iar cel anhidru prin deshidratarea monohidratului la 40...50°C. Acidul citric este un acid tricarboxilic şi manifestă proprietăţile uzuale ale acizilor polibazici. Formează trei serii de săruri. Sărurile alcaline sînt solubile în apă, pe cînd cele alcalino-pămîntoase sînt greu solubile în apă. Formează uşor săruri complexe stabile, solubile cu mulţi ioni metalici. Formează derivaţii uzuali ai grupei carboxilice, esteri normali şi esteri acizi, amide, cloruri acide etc. Nu formează anhidride. De asemenea, grupa hidroxil participă în reacţiile uzuale, formînd esteri, eteri etc. Datorită structurii sale de hidroxipoliacid, manifestă o capacitate marcată de complexare a diverşilor cationi metalici. Majoritatea complecşilor sînt solubili în apă, ceea ce a dus la numeroase aplicaţii tehnice. Prin încălzire, acidul citric

suferă o serie de transformări succesive prin pierdere de dioxid de carbon și apă și prin rearanjări moleculare, care sînt prezentate în figura 1. Prin încălzire la 175°C, acidul citric (1) formează, pe de o parte, acid acetondicarboxilic (2), care se decarboxilează apoi la acetonă (3), iar pe de altă parte, se transformă în acid aconitic (4). Prin încălzire rapidă la temperaturi mai ridicate, acidul aconitic pierde apa și formează anhidrida (5), care prin decarboxilare trece în anhidridă itaconică (6), care se izomerizează ușor la anhidridă citraconică (metilmaleică, 7). Prin încălzire la o temperatură peste 175°C, acidul citric formează acid itaconic (8). Acesta se poate rearanja la acid citraconic (acid metilmaleic, 9) sau se poate transforma în anhidridă citraconică (7). Prin rearanjarea acidului itaconic (8) sau prin încălzirea acidului citraconic (9) la 200°C, cu o cantitate mică de apă, rezultă izomerul *trans*, acidul mesaconic (10). Prin hidrogenare, acidul citric (1) și acidul aconitic (4) formează acid tricarbalilic (11). Adiția de apă la acidul aconitic (4) conduce la acid izocitric (12). Prin hidrogenarea acidului itaconic (8) rezultă acid metilsuccinic (13). Prin tratarea acidului citric cu acid sulfuric fumans sau prin oxidare cu permanganat de potasiu la rece rezultă acid acetondicarboxilic. Peste 35°C se formează acid oxalic. Prin oxidare cu acid azotic sau prin topire alcalină cu hidroxid de potasiu rezultă acizi oxalic și acetic. Prin încălzirea acidului citric cu pentasulfură de fosfor se formează tiofen:



Acidul citric joacă un rol important în procesele oxidative din organism în cadrul așa-numitului *ciclu al acidului citric* (sau al acizilor tricarboxilici sau *ciclul lui H. Krebs*). Prima etapă constă în condensarea acidului oxalilacetic cu acetil-coenzima A, catalizată de citrat sintetază (sau enzima de condensare), printr-o reacție puternic exergonică ($\Delta G = -7{,}7$ kcal). Fazele următoare ale ciclului lui Krebs sînt prezentate în figura 2. În majoritatea organismelor vii, ciclul acidului citric constituie etapa comună finală a degradării alimentelor și a constituenților celulari la dioxid de carbon și apă. Procesul oxidativ global se poate reprezenta sub forma:

$$CH_3COOH + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 96 \text{ kcal}$$

Reacția globală a ciclului acidului citric este:

$$CH_3COOH + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CO_2 + 8\,H + 52 \text{ kcal}$$

Atomii de hidrogen sînt fixați de codehidrază (NAD) și ulterior cedați unor sisteme enzimatice ale respirației. În ciclul acidului citric se formează în total 16 legături bogate în energie. Ciclul lui Krebs este localizat în mitocondrii. La început a fost descris în mușchii striați, dar ulterior s-a dovedit că toate țesuturile animale sînt capabile să producă aceste transformări. La microorganisme prezența ciclului lui Krebs a fost semnalată de Lymen în 1942, iar la plante de Thunberg.

Unii din acizii participanți la ciclul acidului citric iau parte nu numai în procesele degradative, ci și în cele sintetice. Acidul oxalilacetic este un precursor al hexozelor (glucoză), pentozelor (riboză), bazelor pirimidinice și al unor aminoacizi. Acidul α-cetoglutaric dă naștere la diverși aminoacizi (acid L-glutamic, care prin transaminare transformă acizii piruvic și oxalilacetic în L-alanină și acid L-aspartic). Succinil-coenzima A este un precursor al porfirinelor, iar citratul însuși este sursa de carbon pentru sinteza de acizi grași prin intermediul acetilcoenzimei A. Datorită faptului că ciclul lui Krebs participă atît la reacțiile de degradare, cît și de biosinteză, este considerat ca fiind amfibolic, asigurînd în celulă o balanță dinamică și menținînd totodată constantă

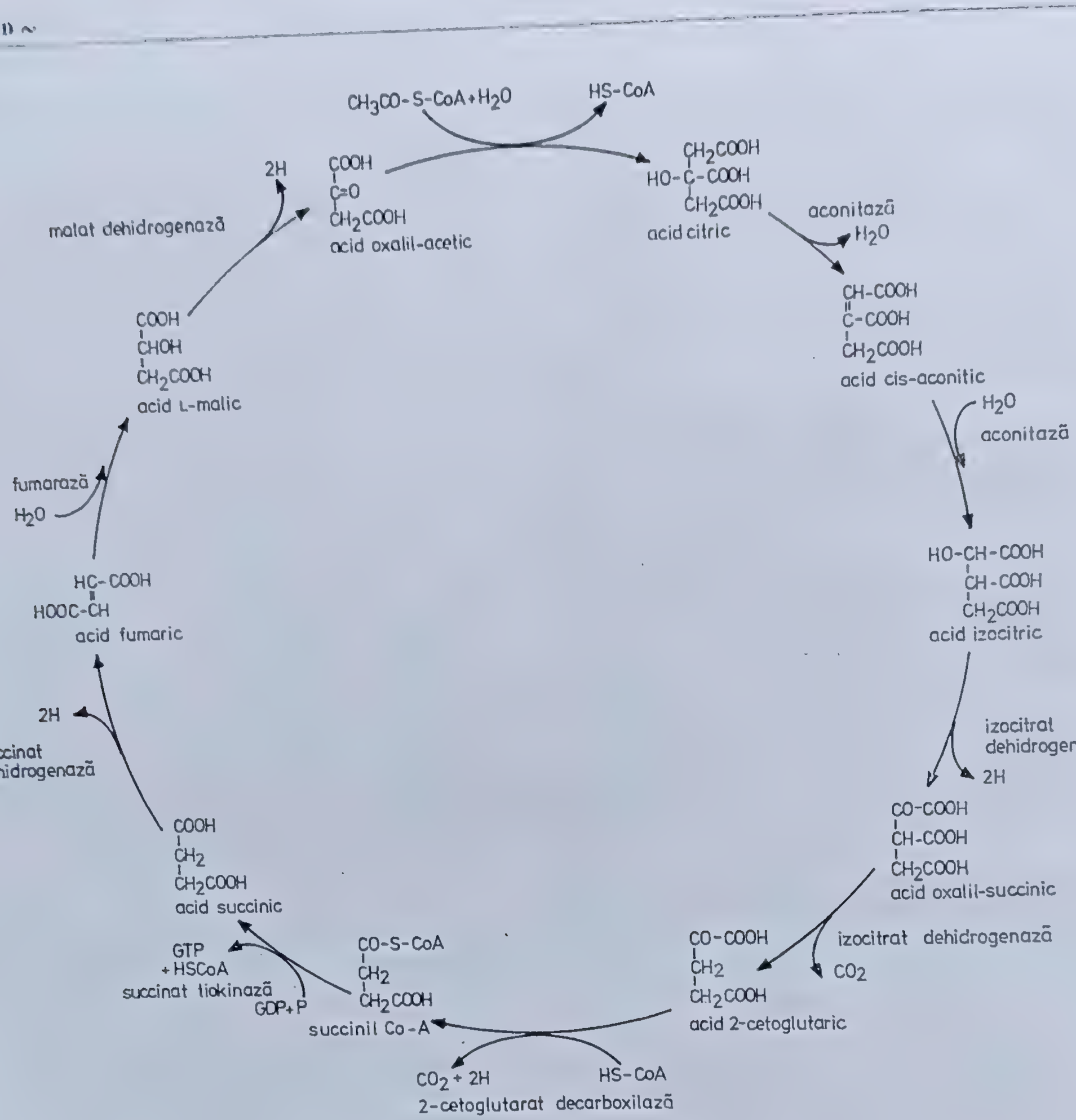


Fig. 2

prezenţa diferiţilor metaboliţi intermediari în mitocondrii. Utilizarea extensivă a acidului citric în industria alimentară şi farmaceutică se datorează în mare măsură accesibilităţii sale, gustului acid plăcut, toxicităţii foarte reduse şi asimilării sale uşoare. Se utilizează mult ca acidulant la prepararea băuturilor şi a marmeladelor, a gemurilor şi gelatinelor. În acest ultim caz se foloseşte un amestec de acid citric şi citrat de sodiu pentru a realiza *p*H-ul optim pentru formarea gelului. Se mai utilizează ca agent de emulsionare şi îmbătrînire a unor brînzeturi, ca acidulant la prepararea îngheţatelor, bomboanelor şi siropurilor. *In vitro*, ionul citrat acţionează ca anticoagulant, dar administrat intravenos măreşte timpul de coagulare. În industria farmaceutică este utilizat ca acidulant la siropuri şi soluţii. În amestec cu hidrogenocarbonatul de sodiu se foloseşte la prepararea tabletelor efervescente. Deoarece nu este coroziv pentru metale, deşi dizolvă unii compuşi metalici, se utilizează la curăţirea şi polisarea metalelor. Ca acid policarboxilic se foloseşte la sinteza de răşini alchidice şi a unor lacuri şi adezivi. Esterii acidului citric se folosesc ca plastifianţi pentru o gamă foarte variată de materiale plastice. Acidul citric se mai utilizează şi la fabricarea de cerneluri şi la unele vopsele.

Sărurile acidului citric

Acidul citric este un acid tricarboxilic şi formează trei serii de săruri — monoacide, diacide şi neutre. Cele mai numeroase aplicaţii le-au căpătat sărurile cu metalele alcaline, mai ales citraţii de sodiu. Sărurile acidului citric sînt cristaline şi uşor solubile în apă. Multe săruri cristalizează cu cantităţi variate de apă de cristalizare. În general, sărurile se prepară prin tratarea acidului citric cu carbonaţii sau hidroxizii respectivi.

Citratul trisodic, $Na_3C_6H_5O_7$, poate cristaliza cu 2 molecule de apă (masa mol. 294,12) sau cu 5,5 molecule de apă (masa mol. 357,17). Ambele forme se pot obţine prin cristalizarea directă din soluţii apoase. Compusul mai hidratat este efluorescent în aer uscat. Dintre sărurile acidului citric, citratul trisodic are cele mai numeroase aplicaţii. În industria alimentară se foloseşte împreună cu acidul citric ca agent tampon. În preparatele farmaceutice se utilizează ca agent alcalinizant al urinei şi sîngelui. Datorită efectului său anticoagulant este utilizat la prepararea plasmei. În fine, se mai foloseşte la tratarea apei şi în băile de acoperire.

Citratul tricalcic, $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4\,H_2O$, ace greu solubile în apă, mai solubile la rece decît la cald, 100 g apă dizolvă

0,08496 g sare la 18°C şi 0,0578 g sare la 90°C; greu solubil în alcool etilic (100 g alcool etilic dizolvă 0,0065 g sare la 18°C şi 0,0089 g la 25°C). Prin încălzire la 100...130°C pierde două molecule de apă, iar celelalte două molecule de apă le pierde la 175...180°C. Citraţii monocalcic şi dicalcic sînt mai solubili în apă; ei se transformă în mediu apos în citrat tricalcic prin disproporţionare hidrolitică. În afară de citraţii amintiţi se mai fabrică următorii citraţi: monosodic ($NaH_2C_6H_5O_7$), tripotasic ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$), trilitic ($Li_3C_6H_5O_7 \cdot 4\,H_2O$), de magneziu ($MgHC_6H_5O_7 \cdot 5\,H_2O$), de cupru ($Cu_3(C_6H_5O_7)_2$), de mangan ($Mn_3(C_6H_5O_7)_2$), de amoniu ($(NH_4)_2HC_6H_5O_7$) — utilizaţi în special în industriile farmaceutice şi cosmetice; sarea de calciu este utilizată în industria alimentară ca agent de conservare pentru fructe şi roşii; sarea de litiu la băuturile litiate; sarea de amoniu se foloseşte ca tampon în băile de acoperire şi la fabricarea hîrtiei heliografice.

Esterii acidului citric

S-au preparat numeroşi esteri ai acidului citric (inclusiv esteri micşti prin acilarea grupei hidroxil). Esterii sînt lichide incolore cu puncte de fierbere ridicate şi densităţi apropiate de apă. Esterii metilici sînt solubili în apă. Unele proprietăţi fizice ale principalilor esteri ai acidului citric sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Proprietăţile fizice ale unor esteri ai acidului citric

Ester	d_4^{20}	p.f. °C/1 mm Hg	n_D^{20}
Trietil	1,136	126...127	1,4405
Tri-*n*-propil	1,078	153...155	1,4429
Tri-*n*-butil	1,042	169...170	1,4431
Tri-*n*-hexil	0,995	220...221	1,4403
Trifenil		p.t. 138...140	
Acetiltrietil	1,135	131...132	1,4386
Acetiltri-*n*-propil	1,085	158...159	1,4403
Acetiltri-*n*-butil	1,046	172...174	1,4408
Propioniltrietil	1,117	143...144	1,4380
Propioniltri-*n*-propil	1,075	164...165	1,4407
Propioniltri-*n*-butil	1,041	189...190	1,4420

Citraţii de trietil, acetiltrietil, tri-*n*-butil şi acetiltri-*n*-butil se utilizează ca plastifianţi pentru răşini şi materiale plastice vinilice şi celulozice, pentru acoperiri şi adezivi.

CITRULINĂ (acid α-amino-δ-carbamoilvalerianic), masa mol. 175,19, $H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, prisme incolore cu p.t. 220°C (din soluţie apoasă de metanol); substanţă derivată de la ornitină, solubilă în apă, insolubilă în alcool metilic, alcool etilic, eter etilic; $[\alpha]_D^{20}$ 3,7° (H_2O), 42,4° (HCl *N*), 30,7° (AcOH) ($c=2$); pK_{CCOH} 2,43, pK_{NH} 9,41 *pI* 5,92. A fost izolată prima dată de Koga şi Odaka, în 1914, din sucul de pepene verde. Structura sa a fost elucidată de Wada (1930) care i-a dat şi numele de c. Din 80 kg suc se izolează 3,4 g c. C. face parte din grupul de aminoacizi naturali care nu se regăsesc în proteine. Ea se găseşte în concentraţie mai mare, în stare liberă, în pepenele verde *(Citrullus vulgaris)*. A mai fost izolată din frunzele şi rădăcinile de arin *(Alnus glutinosa)* şi din seminţele de iarbă. Prezenţa c. a fost detectată într-o varietate de surse animale şi vegetale, foarte probabil provenită din arginină. Smith şi Young (1955) au menţionat existenţa c. în hidrolizatele proteinice provenite de la unele specii de alge marine, dar nu au putut izola aminoacidul. C. se prepară din ornitină. În procedeul iniţial al lui Wada se bloca gruparea α-amino a ornitinei prin benzoilare. Ulterior, în varianta lui Kurtz (1937), blocarea grupei α-amino se realiza prin formarea sării de cupru. Încălzirea apoi cu uree în soluţie apoasă la *p*H mai mare de 7 conduce la sarea de cupru a c., din care se izolează aminoacidul liber cu randamente de 60—70%, prin tratare cu acid sulfhidric în soluţii acide:

$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow[OH^-]{Cu^{2+}}$$

$$(H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COO)_2Cu \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2NCONH_2} (H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COO)_2Cu \xrightarrow[H^+]{H_2S}$$

$$\rightarrow H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$$

În varianta Smith (1955), în locul ureei se foloseşte cianatul de potasiu, reacţia având loc în aceste condiţii la temperatura camerei şi presiune normală. DL-C. se poate obţine cu randamente de cca 40%, prin refluxarea unei soluţii apoase de 1-argininat de sodiu. În soluţii concentrate de alcalii, c. se descompune la ornitină, dioxid de carbon şi amoniac. C. se poate pune în evidenţă, ca şi triptofanul, prin reacţia de culoare cu *p*-dimetilaminoazobenzenul, cu care dezvoltă o coloraţie galbenă. Formează un clorhidrat care se descompune la 185°C, $[\alpha]_D^{23}$ 17,9° (H_2O), un picrat care se descompune la 206°C, o sare de cupru, prisme albastre cu p.t. 257...258°C. C. participă în ciclul ornitinei, în cursul căruia are loc procesul de transformare a amoniacului în uree (Krebs şi Henseleit, 1932). Procesul se desfăşoară în mitocondrii, între L-ornitină şi acid carbamoilfosforic, sub acţiunea catalitică a ornitincarbamoiltransferazei din matricea mitocondrială. L-C. formată trece în citosol, unde are loc condensarea reversibilă cu aspartatul la grupa carbamil, în prezenţă de ATP, cu formarea argininosuccinatului. Reacţia este catalizată de argininsuccinatsintetaza. Argininosuccinatul se descompune în final în arginină şi fumarat:

$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH + H_2NCOOPO_3H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH + P_i$$

$$H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH +$$

$$+ HOOC-CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow[-AMP,-PP_i]{+ATP}$$

$$\rightarrow HOOC-CH_2CH(COOH)OHC(=NH)NHCH_2CH_2CH_2$$

$$CH(NH_2)COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2NC(=NH)NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH +$$

$$+ HOOC-CH=CH-COOH$$

V. şi *Arginină*, *Ornitină*.

CLASE DE SIMETRIE, grupuri constituite dintr-un anumit paralelipiped fundamental şi toţi poliedrii rezultaţi prin trunchierea sa în diferite moduri, capabili să prezinte toate elementele de simetrie ale paralelipipedului fundamental. Efectele de simetrie se produc faţă de o direcţie (axă) de simetrie, plan de simetrie, centru de simetrie, prin operaţii de rotire, oglindire sau inversiune, ori prin combinarea acestor operaţii. *Axa de simetrie* sau de rotaţie este direcţia în jurul căreia elementele egale şi identice ale unui cristal, prin rotire cu 360°, revin de *n* ori în poziţie identică cu cea iniţială (fig. 1). Numărul *n* poartă denumirea de *ordinul* sau *gradul axei de simetrie*. În structurile reticulare cristaline sînt posibile axe de simetrie de ordinul *1*, *2*, *3*, *4* şi *6*, axele de ordinul *5* fiind imposibile. Se notează cu A^1, A^2, A^3, A^4, A^6, numerice sau geometrie, iar în sistemul internaţional cu *1*, *2*, *3*, *4* şi *6*

0,08496 g sare la 18°C şi 0,0578 g sare la 90°C; greu solubil în alcool etilic (100 g alcool etilic dizolvă 0,0065 g sare la 18°C şi 0,0089 g la 25°C). Prin încălzire la 100...130°C pierde două molecule de apă, iar celelalte două molecule de apă le pierde la 175...180°C. Citraţii monocalcic şi dicalcic sînt mai solubili în apă; ei se transformă în mediu apos în citrat tricalcic prin disproporţionare hidrolitică. În afară de citraţii amintiţi se mai fabrică următorii citraţi: monosodic ($NaH_2C_6H_5O_7$), tripotasic ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$), trilitic ($Li_3C_6H_5O_7 \cdot 4\,H_2O$), de magneziu ($MgHC_6H_5O_7 \cdot 5\,H_2O$), de cupru ($Cu_3(C_6H_5O_7)_2$), de mangan ($Mn_3(C_6H_5O_7)_2$), de amoniu ($(NH_4)_3HC_6H_5O_7$) — utilizaţi în special în industriile farmaceutice şi cosmetice; sarea de calciu este utilizată în industria alimentară ca agent de conservare pentru fructe şi roşii; sarea de litiu la băuturile litiate; sarea de amoniu se foloseşte ca tampon în băile de acoperire şi la fabricarea hîrtiei heliografice.

Esterii acidului citric

S-au preparat numeroşi esteri ai acidului citric (inclusiv esteri micşti prin acilarea grupei hidroxil). Esterii sînt lichide incolore cu puncte de fierbere ridicate şi densităţi apropiate de apă. Esterii metilici sînt solubili în apă. Unele proprietăţi fizice ale principalilor es. ri ai acidului citric sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Proprietăţile fizice ale unor esteri ai acidului citric

Ester	d_4^{20}	p.f. °C/1 mm Hg	n_D^{20}
Trietil	1,136	126...127	1,4405
Tri-*n*-propil	1,078	153...155	1,4429
Tri-*n*-butil	1,042	169...170	1,4431
Tri-*n*-hexil	0,995	220...221	1,4403
Trifenil		p.t. 138...140	
Acetiltrietil	1,135	131...132	1,4386
Acetiltri-*n*-propil	1,085	158...159	1,4403
Acetiltri-*n*-butil	1,046	172...174	1,4408
Propioniltrietil	1,117	143...144	1,4380
Propioniltri-*n*-propil	1,075	164...165	1,4407
Propioniltri-*n*-butil	1,041	189...190	1,4420

Citraţii de trietil, acetiltrietil, tri-*n*-butil şi acetiltri-*n*-butil se utilizează ca plastifianţi pentru răşini şi materiale plastice vinilice şi celulozice, pentru acoperiri şi adezivi.

CITRULINĂ (acid α-amino-δ-carbamoilvalerianic), masa mol. 175,19, $H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, prisme incolore cu p.t. 220°C (din soluţie apoasă de metanol); substanţă derivată de la ornitină, solubilă în apă, insolubilă în alcool metilic, alcool etilic, eter etilic; $[\alpha]_D^{20}$ 3,7° (H_2O), 42,4° (HCl *N*), 30,7° (AcOH) ($c=2$); pK_{CCOH} 2,43, pK_{NH} 9,41 *pI* 5,92. A fost izolată prima dată de Koga şi Odaka, în 1914, din sucul de pepene verde. Structura sa a fost elucidată de Wada (1930) care i-a dat şi numele de c. Din 80 kg suc se izolează 3,4 g c. C. face parte din grupul de aminoacizi naturali care nu se regăsesc în proteine. Ea se găseşte în concentraţie mai mare, în stare liberă, în pepenele verde *(Citrullus vulgaris)*. A mai fost izolată din frunzele şi rădăcinile de arin *(Alnus glutinosa)* şi din seminţele de iarbă. Prezenţa c. a fost detectată într-o varietate de surse animale şi vegetale, foarte probabil provenită din arginină. Smith şi Young (1955) au menţionat existenţa c. în hidrolizatele proteinice provenite de la unele specii de alge marine, dar nu au putut izola aminoacidul. C. se prepară din ornitină. În procedeul iniţial al lui Wada se bloca gruparea α-amino a ornitinei prin benzoilare. Ulterior, în varianta lui Kurtz (1937), blocarea grupei α-amino se realiza prin formarea sării de cupru. Încălzirea apoi cu

ureee în soluţie apoasă la *pH* mai mare de 7 conduce la sarea de cupru a c., din care se izolă aminoacidul liber cu randamente de 60—70%, prin tratare cu acid sulfhidric în soluţii acide:

$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow[OH^-]{Cu^{2+}}$$

$$(H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COO)_2Cu \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2NCONH_2} (H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COO)_2Cu \xrightarrow[H^+]{H_2S}$$

$$\rightarrow H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$$

În varianta Smith (1955), în locul ureei se foloseşte cianatul de potasiu, reacţia având loc în aceste condiţii la temperatura camerei şi presiune normală. DL-C. se poate obţine cu randamente de cca 40%, prin refluxarea unei soluţii apoase de 1-argininat de sodiu. În soluţii concentrate de alcalii, c. se descompune la ornitină, dioxid de carbon şi amoniac. C. se poate pune în evidenţă, ca şi triptofanul, prin reacţia de culoare cu *p*-dimetilaminoazobenzenul, cu care dezvoltă o coloraţie galbenă. Formează un clorhidrat care se descompune la 185°C, $[\alpha]_D^{23}$ 17,9° (H_2O), un picrat care se descompune la 206°C, o sare de cupru, prisme albastre cu p.t. 257...258°C. C. participă în ciclul ornitinei, în cursul căruia are loc procesul de transformare a amoniacului în uree (Krebs şi Henseleit, 1932). Procesul se desfăşoară în mitocondrii, între L-ornitină şi acid carbamoilfosforic, sub acţiunea catalitică a ornitincarbamoiltransferazei din matricea mitocondrială. L-C. formată trece în citosol, unde are loc condensarea reversibilă cu aspartatul la grupa carbamil, în prezenţă de ATP, cu formarea argininosuccinatului. Reacţia este catalizată de argininsuccinatsintetaza. Argininosuccinatul se descompune în final în arginină şi fumarat:

$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH + H_2NCOOPO_3H_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH + P_i$$

$$H_2NCONHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH +$$

$$+ HOOC-CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow[-AMP,-PP_i]{+ATP}$$

$$\rightarrow HOOC-CH_2CH(COOH)OHC(=NH)NHCH_2CH_2CH_2$$

$$CH(NH_2)COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2NC(=NH)NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH +$$

$$+ HOOC-CH=CH-COOH$$

V. şi *Arginină*, *Ornitină*.

CLASE DE SIMETRIE, grupuri constituite dintr-un anumit paralelipiped fundamental şi toţi poliedrii rezultaţi prin trunchierea sa în diferite moduri, capabili să prezinte toate elementele de simetrie ale paralelipipedului fundamental. Efectele de simetrie se produc faţă de o direcţie (axă) de simetrie, plan de simetrie, centru de simetrie, prin operaţii de rotire, oglindire sau inversiune, ori prin combinarea acestor operaţii. *Axa de simetrie* sau de rotaţie este direcţia în jurul căreia elementele egale şi identice ale unui cristal, prin rotire cu 360°, revin de *n* ori în poziţie identică cu cea iniţială (fig. 1). Numărul *n* poartă denumirea de *ordinul* sau *gradul axei de simetrie*. În structurile reticulare cristaline sînt posibile axe de simetrie de ordinul *1*, *2*, *3*, *4* şi *6*, axele de ordinul *5* fiind imposibile. Se notează cu A^1, A^2, A^3, A^4, A^6, numeric sau geometric, iar în sistemul internaţional cu *1*, *2*, *3*, *4* şi *6*

sau cu X (tabelul 1). În sistemul internaţional un plan perpendicular pe o axă X, unde $X = 2, 3, 4, 6$, se notează cu $\frac{X}{m}$.

Planul de simetrie este planul ce taie un poliedru cristalin în două părţi egale, astfel încît faţă de plan, una este imaginea în oglindă a celeilalte; se notează cu literele P sau m. *Centrul de simetrie* este un punct situat în interiorul unui poliedru, faţă de care poliedrul prezintă feţele, muchiile şi colţurile sale simetrice unul faţă de altul; se notează cu litera C sau I. *Axa de inversiune* de ordinul n este axa în jurul căreia prin rotire cu $360°/n$ şi inversiune faţă de un punct situat pe axă (centrul de inversiune), o faţă sau muchie, îşi găseşte elementul echivalent. Se notează cu A_i^n, iar în sistemul internaţional cu $1, 2, 3, 4, 6$ sau X.

C. de s. se deduc din toate posibilităţile de asociere a elementelor de simetrie, compatibile cu paralelipipedul la care se referă şi cu legile corespunzătoare acestor elemente de simetrie. După elementele de simetrie şi în funcţie de restricţiile impuse axelor şi unghiurilor celulelor convenţionale, reţelele cristaline tridimensionale se grupează în 7 sisteme cristalografice (v. *Sisteme cristalografice*) şi 32 **c. de s.** Fiecare sistem cristalografic se compune dintr-o clasă de simetrie ridicată (clasa holoedrică) şi una sau mai multe clase cu mai puţine elemente de simetrie ca prisma (clase meriedrice). Există o singură clasă, în sistemul triclinic, lipsită de orice simetrie (tabelul 2).

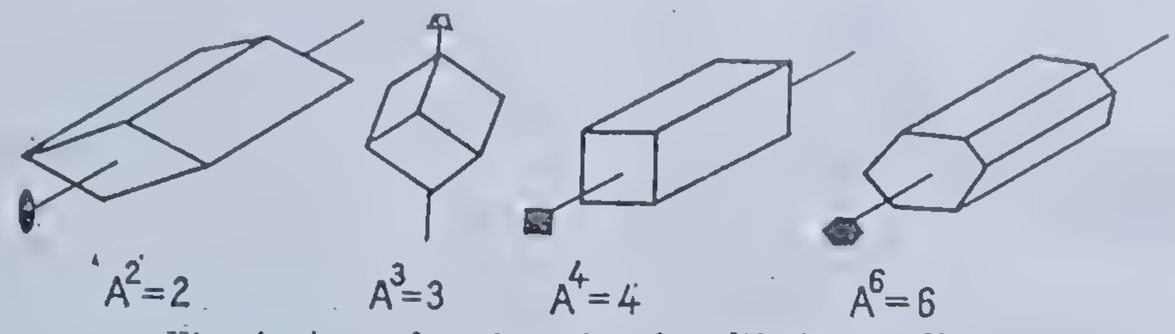


Fig. 1. Axe de simetrie de diferite ordine.

Tabelul 1

Axe de simetrie

Axe	Unghiuri de rotire care determină simetria		Simbol	
		Geometric	Numeric	Literal
Binară (digonală)	180°, 360°	⬭	2	A^2
Ternară (trigonală)	120°, 240°, 360°	△	3	A^3
Cuaternară (tetragonală)	90°, 180°, 270°, 360°	□	4	A^4
Hexagonală	60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360°	⬡	6	A^6

Tabelul 2

Sisteme cristalografice în clase de simetrie

Sistemul cristalografic	Nr. clasei	Formula de simetrie	Numele clasei după	
			P. Groth	Fedorov
1	2	3	4	5
Triclinic	1	A^1	Pedială	Primitivă
	2	C	Pinacoidală	Centrată
Monoclinic (clinorombic)	3	A^2	Sfenoidală	Axială
	4	P	Domatică	Planară
	5	A^2PC	Prismatică	Planaxială

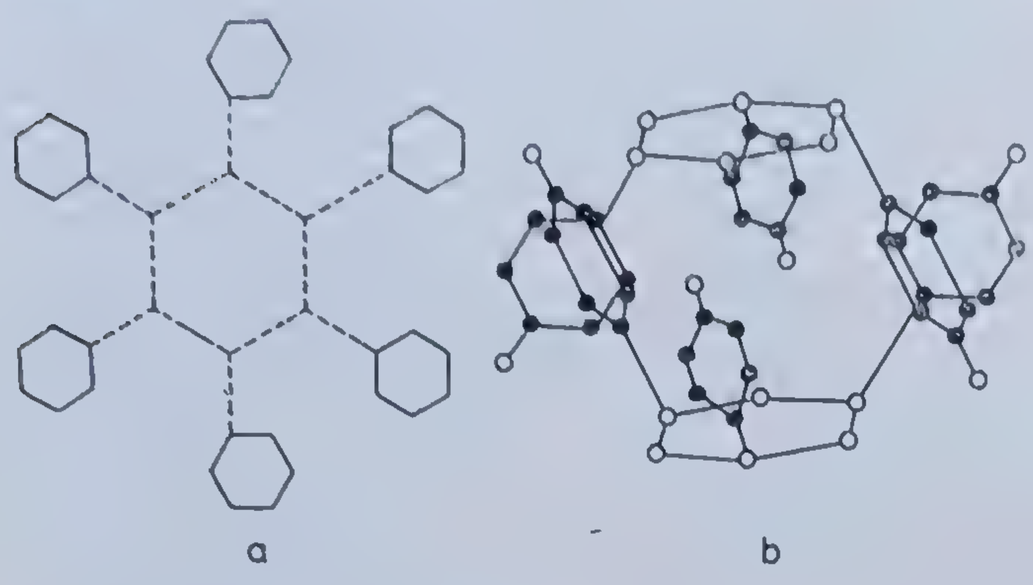
Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4	5
Rombic (ortorombic)	6	$A^2 2P$	Rombică-piramidală	Planară
	7	$3A^2$	Rombică-bisfenoidală	Axială
	8	$3A^2 3PC$	Rombică-bipiramidală	Planaxială
Patratic (tetragonal)	9	A^4	Tetragonală-piramidală	Primitivă
	10	A_i^4	Tetragonală-bisfenoidală	Primitivă giroidală
	11	A^4PC	Tetragonală-bipiramidală	Centrată
Patratic (tetragonal)	12	$A^4 4P$	Ditetragonală-piramidală	Planară
	13	$A_i^4 2A^2 2P$	Tetragonală-scalenoedrică	Planară-giroidală
	14	$A^4 4A^2$	Tetragonală-trapezoidală	Axială
	15	$A^4 4A^2 5PC$	Ditetragonală-bipiramidală	Planaxială
Romboedric (trigonal)	16	A^3	Trigonală-piramidală	Primitivă
	17	$A^3 C$	Romboedrică	Centrată
	18	$A^3 3P$	Ditrigonală-piramidală	Planară
	19	$A^3 3A^2 3PC$	Ditrigonală-scalenoedrică	Planaxială
	20	$A^3 3A^2$	Trigonală-trapezoidală	Axială
Hexagonal	21	A^6	Hexagonală-piramidală	Primitivă
	22	$A^3 P$	Trigonală-bipiramidală	Primitivă-giroidală
	23	$A^6 PC$	Hexagonală-bipiramidală	Centrată
	24	$A^6 6P$	Dihexagonală-piramidală	Planară
	25	$A^3 3A^2 4P$	Ditrigonală-bipiramidală	Planară-giroidală
	26	$A^6 6A^2$	Hexagonală-trapezoidală	Axială
	27	$A^6 6A_7^2 PC$	Dihexagonală-bipiramidală	Planaxială
Cubic	28	$3A^2 4A^3$	Tetraedrică-pentagon-dodecaedrică	Primitivă
	29	$3A^2 4A^3 3PC$	Diakisdodecaedrică	Centrată
	30	$3A^4 4A^3 6P$	Hexakistetraedrică	Planară
	31	$3A^1 4A^4 6A^2$	Pentagonikosi-tetraedrică	Axială
	32	$3A^4 4A^3 6A^2 9PC$	Hexakisoctaedrică	Planaxială

CLATRAȚI, combinații de incluziune destul de stabile, rezultate prin includerea unor atomi sau molecule străine în rețeaua unei substanțe gazdă, denumită schelet sau suport, fără utilizarea legăturilor chimice obișnuite. Substanța gazdă trebuie să dispună de cavități suficient de mari care să permită includerea adendului sau să le creeze în prezența acestuia. Denumirea a fost dată de către Powell și ea derivă de la termenul latin *clathratus* = colivie, sau cușcă (v. *Combinații de incluziune*). **C.** se împart în: reticulari și macromoleculari. *C. reticulari.* Principalii c. reticulari sînt c. fenolului, c. hidrochinonei și c. apei.

C. fenolului. Rețelele cristaline ale fenolului sînt în așa fel alcătuite, încît fiecare moleculă de fenol este fixată, prin legături de hidrogen, de alte cinci molecule, după un mod care permite legăturilor de hidrogen să alcătuiască un plan hexagonal (fig. 1, *a*). În jurul planului hexagonal determinat de legăturile de hidrogen, nucleele de benzen sînt situate alternativ, de o parte și de alta a planului. Prin unirea a două asociații de acest gen, cu hexagoanele în planuri paralele, rezultă goluri de tip celulă (fig. 1, *b*). În calitate de adenzi, pot funcționa: HCl, HBr, SO_2, CS_2, Kr, Xe, obținîndu-se c. de tipul: $12C_6H_5OH \cdot 3M$ ($M = CS_2$, Xe); $12C_6H_5OH \cdot 4M$

($M = SO_2$, Ar, Kr) și $12C_6H_4OH \cdot 5M$ (M = HCl, HBr, Xe, O_2, N_2, CO, NO, ...).



a b

Fig. 1.

C. *hidrochinonei*. Moleculele de hidrochinonă, unindu-se în grupe de cîte trei prin legături de hidrogen (fig. 2), în urma includerii de adenzi, își deformează rețeaua cristalină după o simetrie hexagonală, rezultînd goluri de tip celulă, respectiv c. de tipul $[C_6H_4(OH)_2]_3M$, unde M = Kr, Xe, SO_2.

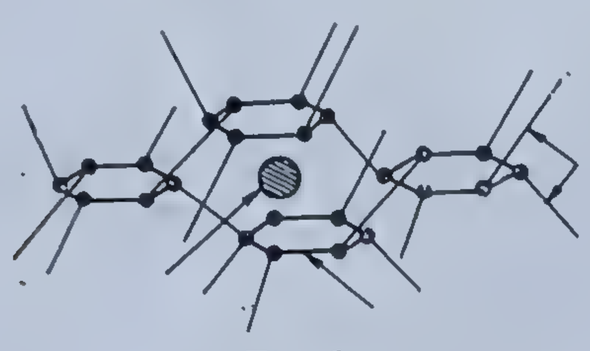


Fig. 2.

C. *apei* (hidrații gazelor). Apa formează cu numeroase gaze la temperaturi scăzute și presiuni mari (în cazul gazelor rare) c. cristalini. Structural, aceștia conțin goluri sub formă de colivii poliedrice, în care moleculele sînt menținute prin forțe Van der Waals, neputînd forma legături de hidrogen din cauza caracterului hidrofob și nepolar (fig. 3). În general, hidrații gazelor posedă două tipuri de structuri analoage gheții, cu celulele cubice; c. cu celulă elementară formată din 46 molecule de apă și 8 goluri, dintre care două cu dimensiuni mai mici și 6 cu dimensiuni mai mari, înconjurate fiecare de cîte 20, respectiv 24 molecule de apă de compoziție ideală $8G \cdot 46H_2O$, mai precis:
$G \cdot 5{,}75H_2O$; G = CO_2, SO_2, N_2O, NH_3, CH_4, C_2H_6, CH_3Cl, PH_3, H_2S, Ar, Kr, Xe;

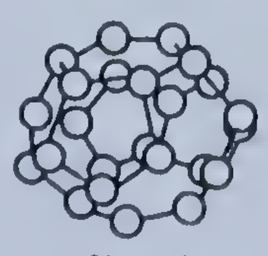
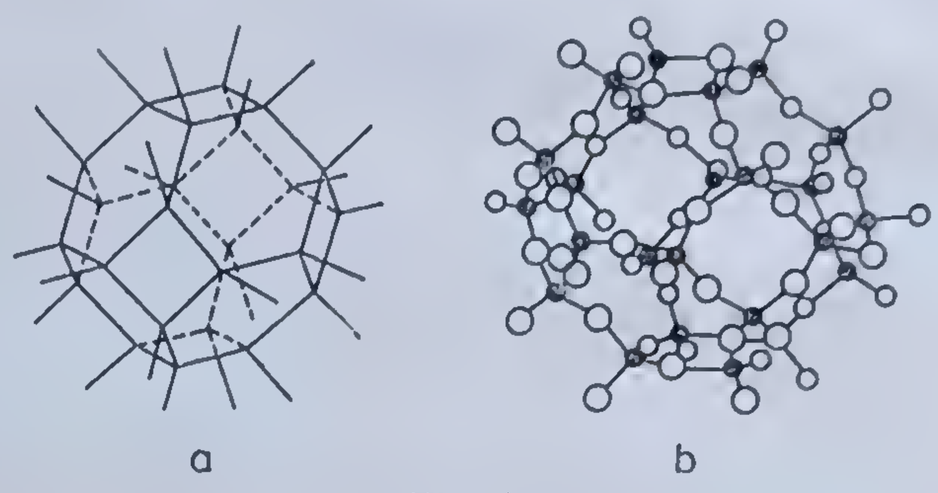


Fig. 3.

$G \cdot 5{,}67H_2O$; G = CH_3Br, Br_2, Cl_2 și c. cu celula elementară a rețelei constituită din 136 de molecule de apă, cu 24 goluri din care 8 mari și 16 mici, de compoziție: $G \cdot 17H_2O$; G = C_2H_5I, CH_3Cl, $CHCl_3$, CH_3I, H_2S. În cazul clorului a fost descris și un c. de tip $Cl_2 \cdot 6H_2O$. Prin formarea c. solizi cu etan, propan etc. s-au propus o serie de procedee, în scopul desalinizării apei de mare.

C. *macromoleculari, zeoliții cu cavități poliedrice unite prin canale*. Zeoliții sînt aluminosilicați complecși, compuși macromoleculari cu rețele tridimensionale, conținînd cavități mari în interiorul structurii. La rîndul lor, cavitățile sînt constituite dintr-o serie de inele mari, formate din cîte 12 tetraedre de SiO_4 și AlO_4 așezate alternativ, închise de cîte două inele mici alcătuite din cîte șase astfel de tetraedre. Cavitățile de formă poliedrică, de cușcă sau colivie (*fig. 4*) sînt unite prin canale. În afară de acești zeoliți, care aparțin în egală măsură compușilor de tip celulă și compușilor de tip canal, se mai cunosc zeoliți lamelari sau fibroși. În cavități se pot plasa cu ușurință cationi cu rază ionică mare: Na^+ K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, sau anioni cu rază ionică mare: Cl^-, SO_4^{2-} OH^- ori molecule ca apa, CO_2, NH_3, alcooli etc. Zeoliții au proprietatea de a funcționa ca schimbători de ioni. Dintre zeoliții la care predomină cavitățile de tip cușcă, amintim: chabazitul și faujasitul.



a b

Fig. 4.

Chabazitul, $(Ca, Na_2)(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$, are o structură constituită din împachetarea deschisă de tetraedre, astfel încît rezultă o rețea tridimensională —Si—O—Si— ce conține cavități poliedrale bine definite, ca un coș de tip colivie (fig. 5), care se unesc prin canale ce se termină la marginea cristalului prin ferestre.

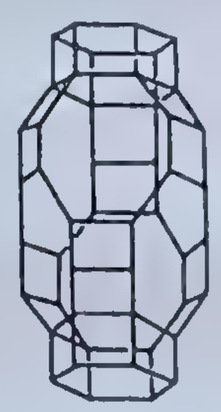


Fig. 5.

Faujasitul (zeolit sintetic). Structural are la bază octaedrul trunchiat, care formează prin împachetare poliedre aflate fiecare în contact cu alte 14 astfel de poliedre. Împachetarea lor este echivalentă cu plasarea octaedrului trunchiat la vîrfurile structurii diamantului (fig. 6). Astfel de compuși,

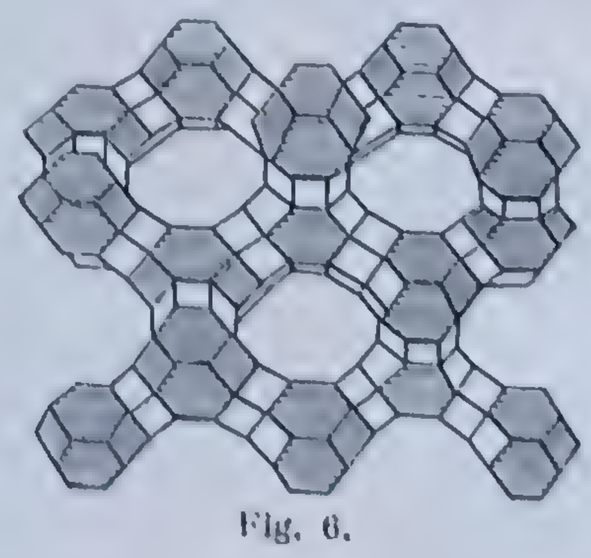


Fig. 6.

cum sînt chabazitul şi faujasitul, care se remarcă prin proprietatea de a absorbi selectiv anumite substanţe în funcţie de dimensiunile şi forma moleculelor, se numesc *site moleculare*. Ele se utilizează la uscarea gazelor, la separarea argonului de oxigen, a hidrocarburilor liniare de cele ramificate etc. Sin. *Compuşi de incluziune*.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972; Marcu, Gh., Brezeanu Maria ş.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.

CLEIURI, produse capabile să producă o legătură permanentă între două materiale. În general, **c.** sînt formate din substanţe macromoleculare naturale, naturale modificate sau sintetice, care sînt folosite ca soluţii coloidale în apă sau solvenţi organici sau sub formă topită. După natura materiilor prime se cunosc **c.** animale (de oase, de piele, cazeină), vegetale (proteine vegetale), naturale (pe bază de asfalt, şelac), anorganice (pe bază de silicaţi, oxiclorură de magneziu) sau sintetice (pe bază de răşini termoplastice sau termoreactive sau amestecuri ale acestora). Acestea din urmă se denumesc cu precădere adezivi (v. *Adezivi*). **C.** pot fi structurale cînd funcţia lor de bază este de a lega cele două materiale prin forţe puternice care să reziste la rupere. Lipirea a două materiale cu **c.** este mai eficientă şi mai uşoară decît lipirea cu mijloace mecanice; ea permite o transmitere mai uşoară a sarcinilor care solicită lipitura. Orice lipitură poate fi comparată cu un lanţ cu cinci zale, şi anume: legătura coezivă a suportului, legătura interfacială adeziv-suport, forţa coezivă din însăşi stratul de adeziv, legătura acestuia cu celălalt suport şi capacitatea coezivă a celui de al doilea suport. O lipitură se poate distruge ca urmare a aplicării unei forţe fie la contactul adeziv — suport (considerat, de obicei, cel mai slab), fie în stratul de adeziv. În timpul procesului de lipire, moleculele componenţilor principali îşi păstrează structura, efectul de lipire datorîndu-se evaporării solventului. O parte din solvent se poate evapora în aer, înainte de apropierea celor două suporturi acoperite cu clei, sau se poate absorbi în suport (de exemplu, în lemn). Uneori chiar **c.** este uscat în prealabil şi doar reactivat cu solvent în momentul folosirii (de exemplu, mărcile poştale). Alte **c.** se aplică pe suporturi în stare topită, lipirea rezultînd după răcirea **c.** în timp ce cele două suporturi sînt presate una pe celălalt (de exemplu, lipirea lemnului cu **c.** de oase sau a cărţilor cu adezivi de topire sintetici). Alte **c.** lipesc ca urmare a unei uşoare presiuni la zona de contact. Aceste **c.** care au capacitate coezivă foarte mare se desprind complet foarte uşor de pe suport (benzile adezive). Cele mai multe **c.** sintetice lipesc ca urmare a unor reacţii chimice care au loc după adăugarea unor catalizatori sau întăritori (adezivii epoxidici, ureoformaldehidici sau poliuretanici). Pentru a creşte timpul liber de aplicare după amestecarea adezivului cu catalizatorul, acesta din urmă este introdus sub formă de microcapsule care sînt sfărîmate după aplicare printr-o uşoară presiune.

C. conţin materiale de bază, solvenţi şi diluanţi, catalizatori sau întăritori, materiale de umplutură, extenderi, substanţe biocide, suporturi temporare.

C. *animale.* **C.** de oase, piele, peşte, gelatină sînt constituite din proteine solubile în apă obţinute prin hidroliza colagenului din materialele de bază:

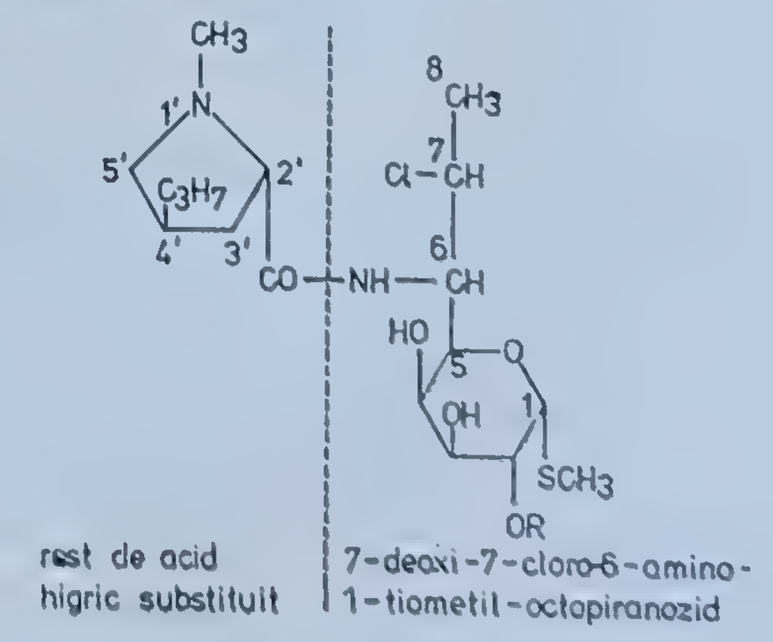
$$C_{102}H_{149}O_{38}N_{31} + H_2O \rightarrow C_{102}H_{151}O_{39}N_{31}$$

Colagenul este constituit esenţial din polipeptide cu mase molare medii de pînă la 250 000 cu grupe terminale $-NH_2$ şi $-COOH$, care prin hidroliză devin solubile în apă la cald după o gonflare prealabilă. La răcire soluţia se îngroaşă trecînd în stare de gel şi devine lipicioasă. Cu cît acest gel este mai rezistent (se determină greutatea necesară pentru a deplasa în interiorul gelului cu 4 mm un plunger cu Ø = 12,7 mm) cu atît se foloseşte mai uşor şi dă lipituri mai rezistente. Se folosesc mai ales în industria mobilei, a benzilor abrazive, în legătoria de cărţi. Cazeina este o fosfopolipeptidă extrasă din lapte de vacă degresat prin acidulare. **C.** de cazeină sînt soluţii alcaline de cazeină la care întărirea filmelor se bazează pe convertirea treptată a cazeinatului de sodiu în cazeinat de calciu. **C.** de cazeină se mai poate reticula cu formaldehidă sau se poate combina cu latexuri de cauciucuri sintetice (SBR, CR), colofoniu sau alte materiale şi se foloseşte în legarea cărţilor, fabricarea ţigaretelor, a etichetelor, lipirea hîrtiei cerate lipirea lemnului cu alte materiale.

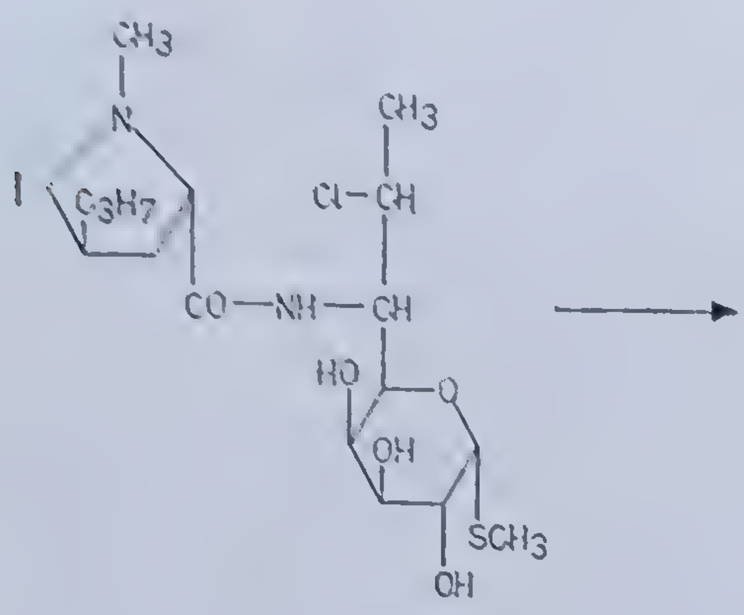
C. *vegetale* au la bază diferiţi hidraţi de carbon, ca amidonul, dextrina, guma arabică, şi se folosesc în industria hîrtiei. Diferiţi derivaţi ai celulozei se folosesc pentru lipire. Nitroceluloza mai ales cea cu masă molară ridicată, solvită în solvenţi organici (esteri, cetone), plastifiată, se foloseşte la lipirea curelelor de transmisie din piele, a tălpilor de piele, hîrtiei, lemnului, sticlei. Soluţiile de acetobutirat de celuloză în solvenţi organici se folosesc pentru lipire rapidă prin reactivare la cald, la 130°C, sau sub formă de adezivi de topire în amestec cu poliacetatul de vinil. Etilceluloza dă o lipire rezistentă la temperaturi joase. Carboximetilceluloza se foloseşte la lipirea pielei pe sticlă, oţel, aluminiu.

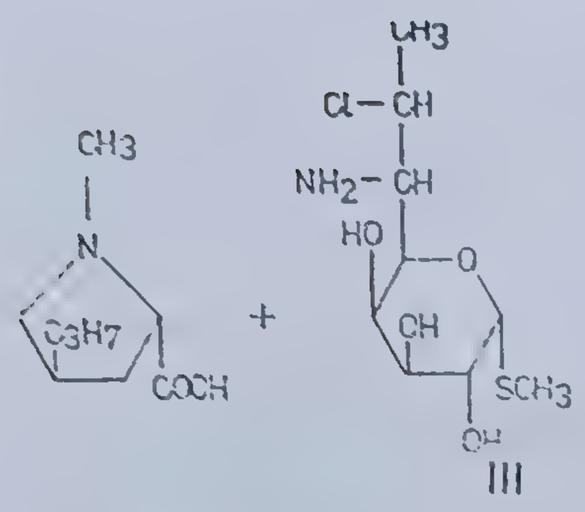
C. *sintetice.* Cele mai răspîndite sînt **c.** ureoformaldehidice folosite pentru realizarea semifabricatelor din lemn. Ele pot lipi la cald sau în prezenţa unor catalizatori. La fabricarea placajelor din lemn se folosesc adezivi fenol-formaldehidici ca şi în lipirile metalelor (aluminiului). Adezivii epoxidici se fabrică astăzi într-o mare varietate de sortimente pentru uz industrial în fabricaţia de avioane, automobile, construcţii, lemn. Ei se întăresc în prezenţa poliaminelor, ca de exemplu, trietilentetramina. Emulsiile de poliacetat de vinil se folosesc, mai ales, în industria mobilei, textilă, hîrtiei. **C.** pe bază de cauciucuri sintetice sînt foarte răspîndite în construcţii şi în industria cauciucului. Se foloseşte mai ales cauciucul sintetic poliizoprenic în combinaţii cu răşini din fenoli parasubstituiţi. **C.** sintetice pe bază de poliizocianaţi, cum şi **c.** poliuretanice se folosesc în industria pielei sintetice, în industria automobilelor, aviaţie etc.

CLINDAMICINĂ, $C_{18}H_{33}N_2O_5SCl$, 7-cloro-7-deoxileucomicina (I), antibiotic din clasa lincomicinelor, caracterizat de prezenţa în moleculă a unui rest de acid higric substituit, legat prin grupa amidică de un rest glucidic ce conţine sulf:



Prin hidroliza grupei amidice se obține acidul trans-l-*n*-propil higric (II) și 1-metiltio-7-deoxi-7-cloro-lincozamină (III):





Proprietăți: **C.** este o pulbere albă, cristalină, cu masa mol. 461,44, fără miros sau cu miros slab de mercaptan, ușor solubilă în apă, dimetilformamidă și metanol, solubilă în alcool, practic insolubilă în acetonă, $[\alpha] = +135° - +145°$, $pK_a = 7{,}72$ în apă, activitate cel puțin 800 μg/mol.

Mod de preparare. A fost obținută în 1965 de către Birkenmeyer ș.a., prin substituirea grupei hidroxil din poziția 7 a lincomicinei cu clorură de tionil, în mediu de clorură de carbon. Metoda a fost îmbunătățită în 1970 de Birkenmeyer și Kogan, folosindu-se ca agent de clorurare diclorotrifenilfosfină sau trifenilfosfină — tetraclorură de carbon. Pentru obținerea clorhidratului, **c.** se tratează cu acid clorhidric. Domeniul de stabilitate maximă este la valori de *p*H 3—5. La *p*H mai mic e hidrolizată legătura tioglicozidică, la *p*H mai mare se formează lincomicina. **C.** este administrată oral — sub formă de clorhidrat sau palmitat (V), sau parenteral — sub formă de fosfat (IV).

C. *fosfat*, $C_{18}H_{34}N_2O_8SPCl$, masă mol. 504,96, pulbere albă, cristalină, higroscopică, p.t. (cu desc.) 175°C, $[\alpha] = 115° + 130°$, foarte solubilă în apă, ușor solubilă în alcool anhidru, insolubilă în eter și cloroform, stabilitate maximă la *p*H 6. La valori mai mici de *p*H predomină hidroliza grupei esterice și a legăturii tioglicozidice, la valori mai mari are loc hidroliza legăturii 7—Cl la 7—OH. S-a obținut prin protejarea grupelor 3,4—OH, condensarea grupei 2—OH cu $POCl_3$, hidroliza legăturii $-OPOCl_2$ la $-OPO(OH)_2$ și înlăturarea grupelor de protecție. Esterul fosfat, antibacterial inactiv *in vivo*, dă *in vitro*, datorită hidrolizei rapide, nivele serice acceptabile. Conține echivalentul a 75,8% **c.**

C. *palmitat*, $C_{34}H_{66}N_2O_8SCl \cdot HCl$, masa mol. 699,86, conține echivalentul a 54% **c.**

Toate aceste forme sînt active împotriva microorganismelor Gram negative. Sînt eficiente *in vivo* împotriva *Bacteroides*, *Clostridium*, *Sphaerophorus*, *Hemophilus influenzae*, *Peptococcus Toxoplasma*. La șoareci sînt eficiente pe *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Diplococcus pneumoniae*. Sin. pentru forma clorhidrat *Sobelină*, *Clinimicină*.

CLIVAJ, proprietate a unor cristale și roci de a se desprinde cu ușurință după anumite direcții cristalografice (suprafețe plane), legată exclusiv de structura lor internă, care nu depinde de forma exterioară a cristalelor pentru un același mineral. **C.** constituie un indiciu important pentru identificarea mineralelor. **C.** cristalelor este determinat de distanța mare dintre planele reticulare corespunzătoare și de tăria mai redusă a legăturilor dintre acestea. Existența **c.** la cristale se explică, după G. W. Wulf, prin diferența forțelor de coeziune dintre particulele constitutive ale rețelei cristaline în diferite direcții. După felul **c.**, se deosebește:

— **c.** *perfect*, cristalul se desface în foi subțiri, fiind greu să se obțină vreo altă spărtură decît după linia de **c.** Se întîlnește la mice și clorite;

— **c.** *bun*, spărtura după alte direcții decît după cele de **c.** este dificilă. De exemplu, prin sfărîmarea după planele de **c.** al galenei se obțin cuburi mici regulate, la zdrobirea calcitei, romboedri regulați etc.;

— **c.** *potrivit*, permite observarea clară la fragmentele minerale atît a unor plane de **c.**, cît și a unor spărturi neregulate în diferite direcții, cum este cazul la cristalele de feldspat, hornblendă etc.;

— **c.** *imperfect* se constată cu greutate și trebuie căutat pe fragmente de minerale (apatit, casiterit, sulf nativ etc.). La diferitele minerale, planele de **c.** sînt orientate după anumite direcții cristalografice: la galenă și sare gemă, **c.** are loc după fața de cub, la carbonați după fața de romboedru, la hornblende și piroxeni după fața de prismă, la mice și clorite, după cea de pinacoid. Uneori **c.** este diferit în cadrul aceluiași mineral în funcție de orientarea planelor de **c.** De exemplu, la cristalele de gips se observă **c.** perfect după pinacoidul lateral [010], **c.** potrivit după fețele de piramidă [111] și **c.** imperfect după pinacoidul transversal [100]. În unele cazuri, numărul direcțiilor de **c.** constituie o proprietate importantă. De exemplu, deși ZnS (blenda) se aseamănă cu $(Fe, Mn)WO_4$ (wolframat) prin unele proprietăți fizice, se deosebesc prin faptul că la blendă se observă direcții de **c.** și după fața [110], pe cînd la wolframat există **c.** perfect numai după fața [010].

CLOR, Cl, element chimic din familia halogenilor, nemetal, situat în grupa a VII-a a sistemului periodic, Z 17, A 35,453. Structura stratului electronic exterior $3s^23p^5$, manifestă stările de oxidare -1, $+1$, $+3$, $+5$ și $+7$ (rar alte stări), potențiale de ionizare succesivă $Cl^\circ \rightarrow Cl^+ \rightarrow Cl^{2+} \rightarrow Cl^{3+} \rightarrow Cl^{4+} \rightarrow Cl^{5+} \rightarrow Cl^{6+} \rightarrow Cl^{7+}$, respectiv 13,07 eV; 23,80 eV; 39,9 eV; 53,3 eV; 67,8 eV; 96,6 eV; 114,2 eV; afinitate pentru electron $Cl^\circ \rightarrow Cl^-$ 3,82 eV, raza atomică 1,07 Å, raza ionică Cl^- 1,81 Å. În stare elementară formează molecule diatomice Cl_2, cu distanța internucleară Cl—Cl de 1,998 Å; energia de disociere $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ 57,2 kcal/mol, grad de disociere 0,035% la 1000 K și 37% la 2000 K. A fost descoperit în 1774 de C. W. Scheele, care l-a obținut prin reacția dintre piroluzită (dioxid de mangan) și acid clorhidric. Inițial a fost considerat, de către Berthollet și Lavoisier, drept oxidul unui element necunoscut, muriu, dar H. Davy a demonstrat că este vorba de un nou element. Denumirea provine din limba greacă și se datorește culorii gazului, verde gălbui. Scoarța terestră conține $4{,}5 \times 10^{-2}$% în greutate. **C.** natural conține doi izotopi ^{35}Cl (75,53%) și ^{37}Cl (24,47%); au fost obținuți artificial și alți izotopi, radioactivi, printre care ^{34}Cl ($t_{1/2}$ 32,4 min), ^{36}Cl ($t_{1/2}$ $3{,}08 \times 10^5$ ani) și ^{38}Cl ($t_{1/2}$ 37,3 min). În stare liberă nu apare în natură, din cauza reactivității sale ridicate, decît în gazele vulcanice. Este prezent mai ales sub formă ionică Cl^- în apa de mare, în ape minerale și în lichidele biologice din organisme animale și vegetale. Se cunosc numeroase minerale care conțin **c.**; cele mai importante sînt clorurile: *sare gemă (halit)* NaCl, *silvină* KCl, *silvinit* $KCl \cdot NaCl$, *carnalit* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ *bishofit* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ etc. Apa mărilor și oceanelor conține cca 3,4% Cl^-, dar în mări închise

(Marea Moartă, Marea Caspică) sau lacuri sărate, poate depăşi aceste valori.

Obţinere. **C.** elementar se poate obţine în cantităţi mici (în laborator) prin procedee chimice bazate pe oxidarea ionului Cl^- cu diverşi agenţi oxidanţi (MnO_2, $KMnO_4$, $CaOCl_2$, $K_2Cr_2O_7$),

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2\,H_2O$$

$$MnO_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,NaCl \rightarrow Cl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$

$$2\,HCl + CaOCl_2 \rightarrow Cl_2 + CaCl_2 + H_2O$$

$$16\,HCl + 2\,KMnO_4 \rightarrow 5\,Cl_2 + 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 8\,H_2O$$

$$14\,HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 3\,Cl_2 + 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 7\,H_2O$$

sau prin piroliza unor cloruri metalice ($CuCl_2$, $PbCl_4$, $PtCl_4$). În cantităţi mari, la scară industrială, se obţine prin electroliza soluţiilor apoase de clorură de sodiu, ca produs secundar fiind hidroxidul de sodiu sau soda caustică, prin oxidarea anodică $2\,Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$. Vechiul procedeu Deacon, de oxidare catalitică (săruri de cupru) a acidului clorhidric:

$$2\,HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

a fost practic abandonat.

Întrebuinţări. **C.** este un produs de bază al industriei chimice anorganice. Se foloseşte în cantităţi mari pentru sinteza acidului clorhidric (v. *Acid clorhidric*), a produşilor organici cloruraţi (monomeri şi polimeri), pentru albirea celulozei şi hîrtiei, dezinfectarea apei şi pentru obţinerea unor cloruri metalice şi nemetalice, precum şi la dezagregarea unor minereuri.

Proprietăţi fizice şi chimice. În condiţii normale **c.** elementar este un gaz verde-gălbui, cu miros specific, iritant. În *stare gazoasă*: densitate 3,214 g/l (în condiţii normale), căldură specifică C_p 0,1126 cal/g.grad (0...24°C), C_v 0,0849 (15°C); se supune relaţiei $C_p = 0{,}1121 + 0{,}66094 \times 10^{-4}t - 0{,}14468 \times 10^{-6}t^2$ (−73...+200°C); conductivitate termică $1{,}829 \times 10^{-5}$ cal/cm.s.grad (0°C); viscozitatea gazului 0,0133 cP (20°C), 0,0188 cP (150°C) şi 0,0228 cP (250°C); punct de fierbere (în condiţii normale) −33,6°C; constante critice t_{crit} 144°C, p_{crit} 76,1 at, d_{crit} 573 g/l. Se lichefiază uşor sub presiune, chiar la temperatura ambiantă; se livrează în stare lichidă în cilindri metalici (oţel) sub presiune. În *stare lichidă* are următoarele proprietăţi: densitate 1,6552 g/cm³ (−70°C), 1,5649 (−35°C), 1,4680 (0°C), 1,4085 (20°C), 1,345 (40°C), 1,276 (60°C); presiune de vapori: 0,2820 at (−60°C); 0,4860 at (−50°C); 0,7920 at (−40°C); 0,995 at (−35°C); 1,033 at (−33,6°C); 1,852 at (−20°C); 3,762 at (0°C); 6,86 at (20°C); 11,52 at (40°C). C_v 73,3 cal/g (−70°C), 68,75 cal/g (−35°C), 63,6 cal/g (0°C), 56,92 cal/g (40°C), 53,04 cal/g (60°C); C_p 0,233 cal/g.grad (−35...+40°C); viscozitate 0,569 cP (−53,1°C) 0,494 cP (−35,3°C). În *stare solidă* **c.** formează cristale tetragonale cu a = 8,56 Å, c = 6,12 Å, densitate 1,9 g/cm³, p.t. −100,98°C, căldură de topire 19cal/g, conductibilitate electrică specifică 10^{10} Ω.cm.

C. este foarte reactiv, se combină cu majoritatea metalelor şi nemetalelor, adeseori cu aprindere, cu excepţia oxigenului, azotului şi gazelor nobile. În absenţa umidităţii fierul devine pasiv faţă de **c.** la temperatura ambiantă. Reacţionează cu numeroase substanţe organice substituind (parţial) hidrogenul din legăturile C—H, sau adiţionîndu-se la compuşi nesaturaţi. Se dizolvă în apă, cu care reacţionează,

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$$

echilibrul depinzînd de temperatură şi concentraţie.

Proprietăţi fiziologice, toxicitate. **C.** este toxic şi iritant al căilor respiratorii. La concentraţii de 0,001—0,006 mg/l în aer irită puternic aparatul respirator, la 0,012 mg/l este greu suportat chiar la contact de scurtă durată, iar la 0,1—0,2 mg/l poate fi mortal, după o inspirare de cca 30 min. Provoacă tuse dureroasă şi edem pulmonar. Limita maximă admisă pentru concentraţia **c.** în aer este de 0,001 mg/l. A fost folosit în primul război mondial ca gaz de luptă (sufocant). În caz de intoxicare se recomandă inspirarea vaporilor de amoniac, alcool, eter sau anilină (în cantităţi mici).

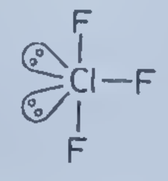
Combinaţiile **c.**

C. formează mai ales compuşi covalenţi, în treptele de oxidare −1, +1, +3, +5, +7, dar se cunosc şi specii ionice, în particular Cl^-.

Hidruri. **C.** formează un singur compus stabil cu hidrogenul. v. *Acid clorhidric.*

Cloruri. **C.** formează numeroase combinaţii binare cu metalele şi nemetalele v. *Cloruri.* Pentru detalii despre compuşi individuali v. elementele respective.

Compuşi cu halogenii. Se cunosc fluorurile de **c.** ClF, ClF_3 şi ClF_5, clorura de brom BrCl (v. *Brom*) şi clorurile de iod ICl şi ICl_3 (v. *Iod*). *Monofluorura de clor,* ClF, gaz incolor p.f. −100,1°C, p.t. −156,6°C, se prepară direct din elemente, la 220...250°C sau prin reacţia dintre Cl_2 şi ClF_3, la 250...350°C; se formează şi la distilarea ClF_3. *Trifluorura de clor,* ClF_3, gaz incolor, p.f. 11,7°C, p.t. −76,3°C, se obţine prin combinarea directă a elementelor componente între 200...300°C. Reacţionează cu KF formînd $K^+ClF_4^-$, care se descompune între 130...150°C, regenerînd ClF_3; reacţia se foloseşte pentru purificarea compusului. Molecula de ClF_3 are structură plană, în formă de T, derivată dintr-o bipiramidă trigonală:



Pentafluorura de clor, ClF_5, gaz incolor, p.f. −14°C, p.t. −103°C, se prepară din ClF_3 şi fluor elementar la 200°C sau prin reacţia $KCl + 3\,F_2 \rightarrow ClF_5 + KF$ la 200°C sub presiune. Peste 165°C este în echilibru cu trifluorura:

$$ClF_5 \rightleftharpoons ClF_3 + F_2$$

Structura moleculei de ClF_5 este piramidal patratică (ψ — octaedrică):

Se mai cunosc cationii Cl_2F^+, ClF_2^+, ClF_4^+, ClF_6^+ şi anionii ClF_2^- şi ClF_4^-, a căror chimie este puţin explorată. Se formează în următoarele reacţii:

$$2\,ClF + AsF_5 \rightarrow FCl_2^+AsF_6^-$$

$$ClF_3 + AsF_5 \rightarrow ClF_2^+AsF_6^-$$

$$ClF_5 + SbF_5 \rightarrow ClF_4^+SbF_6^-$$

$$ClF + CsF \rightarrow Cs^+ClF_2^-$$

$$ClF_3 + CsF \rightarrow Cs^+ClF_4^-$$

Toate fluorurile **c.** sînt agenţi de fluorurare puternici.

Oxizi. Se cunosc oxizii Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6 şi Cl_2O_7, combinaţii în general nestabile, explozive, care se obţin prin metode indirecte. Sînt oxidanţi puternici. Proprietăţile fizice ale oxizilor **c.** sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietăţi fizice ale oxizilor clorului

	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Punct de topire, °C	−116	−5,9	+3,5	−91,5
Punct de fierbere, °C	+2	+10		+82
Presiune de vapori, mm Hg la 0°C	699	490	0,3	22,4
Densitate, g/cm³	—	1,64(0°)	2,02 (3,5°)	1,86(0°)
Căldura de vaporizare, kcal/mol	6,20	6,52	9,5	23,7

Monoxidul de clor, Cl_2O, gaz galben-brun, uşor condensabil nestabil, exploziv. Se formează la 20°C în reacţia :

$$HgO + 2\,Cl_2 \rightarrow Cl_2O + HgCl_2$$

Este solubil în apă (200 volume gaz la un volum de apă) formînd acid hipocloros. Se descompune la 100°C. Molecula Cl_2O este unghiulară, cu ∢Cl—O—Cl 111° şi distanţa interatomică Cl—O 1,70 Å. *Dioxidul de clor*, ClO_2, gaz galben-verzui, se lichefiază uşor formînd un lichid roşu-brun, foarte exploziv. Se obţine prin reacţiile :

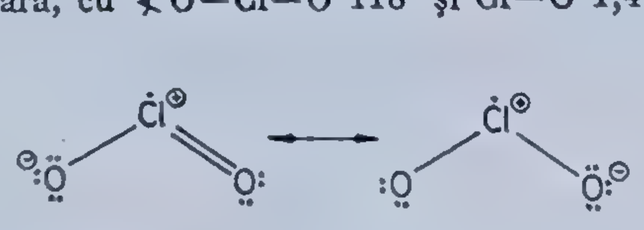
$$2\,NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,ClO_2 + 2\,NaCl$$

$$2\,NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\,ClO_2 + 2\,NaHSO_4$$

Se poate mînui în siguranţă sub formă de aduct cu piridina $C_5H_5N \cdot ClO_2$ sau prin diluare cu dioxid de carbon. Prezintă solubilitate moderată în apă, dar în soluţii alcaline disproporţionează la clorit şi clorat :

$$2\,ClO_2 + 2\,OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

Deşi conţine un electron nelmperecheat şi este paramagnetic, ClO_2 nu manifestă tendinţă de dimerizare. Structura moleculei este unghiulară, cu ∢O—Cl—O 118° şi Cl—O 1,47 Å :

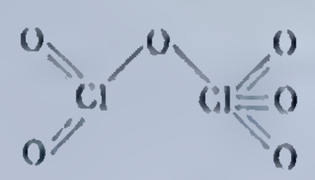


Hexaoxidul de diclor, Cl_2O_6, lichid uleios, roşu închis, fumegător, solid (−78°C), roşu oranj. Disociază uşor în trioxid de clor monomer, ClO_3, care este componenta principală în fază gazoasă. Se obţine prin oxidarea ClO_2 cu ozon sau prin reacţiile :

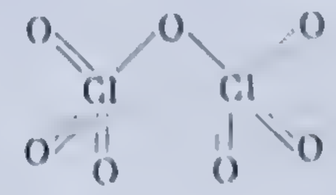
$$2\,KClO_3 + F_2 \rightarrow Cl_2O_6 + 2\,KCl$$

$$ClO_2F + HClO_4 \rightarrow Cl_2O_6 + HCl$$

Se dizolvă în apă, cu care reacţionează formînd acid cloric şi percloric. Structura probabilă este de tipul $O_2Cl—O—ClO_3$, iar în stare solidă $ClO_2^+ClO_4^-$.



Heptaoxidul de diclor, Cl_2O_7, lichid incolor, solid la −90°C, este cel mai stabil oxid al c. Se obţine prin deshidratarea acidului percloric cu P_2O_5, oleum sau alţi reactivi, urmat de distilarea Cl_2O_7 în vid la temperaturi negative. Structura moleculei este de tipul :



cu unghiul ∢Cl—O—Cl (punte) 118,6°, Cl—O 1,72 Å (în punte), Cl=O 1,42 Å (terminal). Ambii atomi de c. au geometrie piramidal trigonală, cu trei atomi de oxigen la baza piramidei. Reacţionează cu apa şi bazele formînd acid percloric (a cărui anhidridă este), respectiv perclorati.

Oxofluoruri. Se cunosc $FClO_2$, $FClO_3$, F_3ClO şi F_3ClO_2. *Fluorura de cloril*, $FClO_2$, este un gaz incolor, p.f. −6°C, care se formează în reacţia dintre ClO_2 şi fluor elementar, sau prin reacţiile :

$$ClO_2 + AgF_2 \xrightarrow{25°C} FClO_2 + AgF$$

(sau CoF_3)

$$6\,NaClO_3 + 4\,ClF_3 \rightarrow FClO_2 + 6\,NaF + 2\,Cl_2 + 3\,O_2$$

Hidrolizează uşor formînd $HClO_3$ şi HCl, iar cu acceptori de fluor, ca BF_3, AsF_3 sau SnF_4, formează săruri de cloril, $ClO_2^+BF_4^-$ (nestabil), $ClO_2^+AsF_6^-$ (stabil la 25°C) şi $2ClO_2^+ \cdot SnF_6^{2-}$. Ionul de cloril este izoelectronic cu SO_2 şi are structură angulară. Adiţionează F^- formînd difluoroclorati, ca de exemplu, $K^+ClO_2F_2^-$. *Fluorura de percloril*, $FClO_3$, este un gaz toxic incolor (p.f. −46,7°C, p.t. −147,8°C) care se formează în reacţiile :

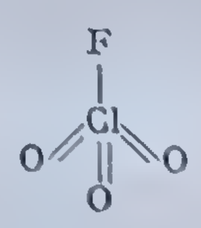
$$KClO_3 + F_2 \rightarrow FIO_3 + KF$$

$$KClO_4 + FSO_3H \rightarrow FClO_3 + KHSO_4 \text{ (la 50...85°C)}$$

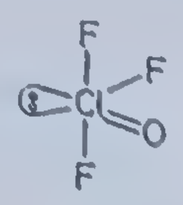
$$KClO_4 + 2\,HF + SbF_5 \rightarrow FClO_3 + KSbF_6 + H_2O$$

(la 40...50°C)

Este stabil pînă la 500°C (!) şi rezistă la acţiunea apei fără să hidrolizeze. Structura moleculei este tetraedrică :



Oxotrifluorura de c., F_3ClO, gaz sau lichid incolor (p.f. 29°C, p.t. −42°C) cu structura moleculară :



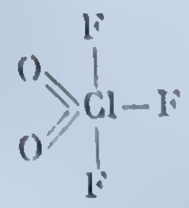
derivată dintr-o bipiramidă trigonală. Este un agent oxidant şi fluorurant puternic şi reacţionează cu acizii şi bazele Lewis formînd cationi şi anioni :

$$F_3ClO + AsF_5 \rightarrow F_3ClO^+AsF_6^-$$

$$F_3ClO + CsF \rightarrow Cs^+F_4ClO^-$$

Dioxotrifluorura de c., F_3ClO_2, este un gaz incolor (p.f. −21,6°C, p.t. −81,2°C) cu structură moleculară de bipiramidă

trigonală :



Acizii oxigenați ai **c.** Acizi oxigenați ai **c.** sînt : HOCl acid hipocloros ; HO—ClO acid cloros ($HClO_2$) ; HO—ClO_2 acid cloric ($HClO_3$) ; HO—ClO_3 acid percloric ($HClO_4$).
Tăria acidă crește în ordinea HOCl < $HClO_2$ < $HClO_3$ < $HClO_4$, iar caracterul oxidant scade în aceeași ordine. Acidul hipocloros și acidul cloros manifestă stabilitate moderată chiar în soluții apoase diluate și nu pot fi izolați în stare liberă ; acidul cloric poate fi concentrat pînă la 40%, iar acidul percloric se poate obține și în stare anhidră. Se cunosc săruri ale tuturor acestor acizi (v. *Clorați* ; *Cloriți* ; *Cloric, acid* ; *Hipocloriți* ; *Perclorați* ; *Percloric, acid*).

Bibl. : Gutman V., (Ed.), *Halogen Chemistry*, vol. 1—3, Academic Press, London, 1967 ; *Kratkaia Himiceskaia Ențiklopedia*, vol. 5, Izdat. Sovetskaia Ențiklopedia, Moskva, 1967 ; Negoiu D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1972 ; Downs, J. A., Adams, C. J., *The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine*, Pergamon Press, London, 1975 ; Steudel, R., *Chemistry of the Non-Metals* Walter de Gruyter Co., Berlin, New York, 1977 ; Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, ediția IV, Wiley-Interscience, New York, 1980.

CLORAL (tricloroacetaldehidă, tricloroetanal), CCl_3CHO, masa mol. 147,40, lichid incolor, mobil, cu miros caracteristic pătrunzător dulceag, p.t. —57,5°C, p.f. 97,5°C, d_4^{20}1,5121, n_D^{20}1,5468, ușor solubil în apă și alcooli. **C.** dizolvă bine fosforul, sulful, iodul și bromul și parțial clorul. Prin încălzire cu o soluție amoniacală de hidroxid de argint depune oglinda de argint. Cu apa reacționează cu degajare de căldură și formează un hidrat stabil, $CCl_3CH(OH)_2$ (tricloroetilidenglicol, 2,2,2-tricloro-1,1-etandiol, care este un diol geminal), masa mol. 165,42, cristale incolore, monoclinice, cu gust caustic, puțin amar, p.t. 57°C, p.f. 96—97°C (prin încălzire disociază în **c.** și apă, amestecul celor doi compuși distilînd la temperatura dată și refăcînd hidratul la răcire), d_4^{20} 1,9081, d_4^{50} 1,6193, *pK* 11,2. Solubilitatea hidratului de **c.** este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Solubilitatea hidratului de cloral în diverși solvenți

Temperatură, °C	Solubilitate, g/100 g solvent		
	Apă	Alcool etilic	Cloroform
0	239	188	3,8
10	375	220	5,2
20	660	426	15,5
30	1 005	950	65
40	1 430	2 780	miscibil

C. a fost preparat prima dată de Liebig în 1832. Acțiunea soporifică a hidratului de **c.** a fost descoperită în 1869 de Liebreich. În prezent, **c.** se prepară prin metoda aplicată de Liebig de clorurare a alcoolului etilic. Procedeul implică o oxidare inițială la hipoclorit de etil, urmată de descompunere la acetaldehidă care în mediu acid polimerizează la paraldehidă. Aceasta se clorurează, formînd totodată etilsemiacetalul, care se descompune la **c.** prin încălzire cu acid sulfuric :

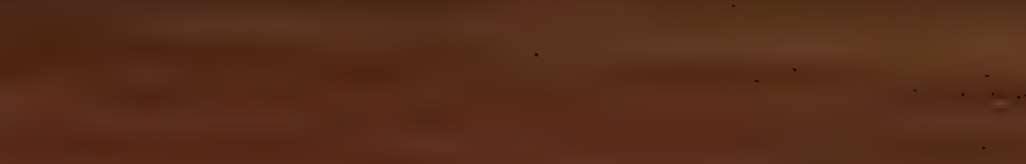
$$CH_3CH_2OH + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2OCl + HCl$$
$$CH_3CH_2OCl \rightarrow CH_3CHO + HCl$$
$$3\,CH_3CHO \rightarrow (CH_3CHO)_3$$
$$(CH_3CHO)_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow (CH_2ClCHO)_3 + 3\,HCl$$
$$(CH_2ClCHO)_3 + 3\,CH_3CH_2OH \rightarrow 3\,CH_2ClCH(OH)OCH_2CH_3$$
$$CH_2ClCH(OH)OCH_2CH_3 + 2\,Cl_2 \rightarrow CCl_3CH(OH)\,OCH_2CH_3$$
(I)

$$CCl_3CH(OH)OC_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} CCl_3CHO + C_2H_5OH$$

Procedeul se realizează în sistem continuu, folosind alcool etilic 80—100%, la o temperatură inițială de 0°C, care se ridică treptat pînă la 80—90°C. **C.** s-a mai preparat prin oxidarea electrolitică a alcoolului etilic, în prezență de clorură de sodiu sau de potasiu ; prin reacția tetraclorurii de carbon cu formaldehidă sau prin clorurarea acetaldehidei, ori a paraldehidei în mediu apos la 85°C, rezultînd hidratul de **c.**, cu un randament de 90%. Se mai poate efectua clorurarea unui amestec de acetaldehidă și alcool etilic (în echilibru cu etilsemiacetalul acetaldehidei) rezultînd în prima etapă 1,2-dicloroetil etil eter care, prin clorurare în continuare, trece în **c.** Pentru a transforma hidratul de **c.** în **c.** anhidru, se agită cu acid sulfuric concentrat la cald, se separă stratul organic și se distilă în condiții anhidre. **C.**, datorită prezenței grupei CCl_3, formează nu numai un hidrat stabil, ci și semiacetali stabili. Etilsemiacetalul (**I**), care rezultă chiar în procesul de fabricație, este un compus solid cu p.t. 56—57°C și p.f. 115—117°C ; acesta se descompune relativ ușor la **c.** În mediu bazic, **c.** dă reacția haloformă, transformîndu-se în cloroform și formiatul respectiv :

$$CCl_3CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

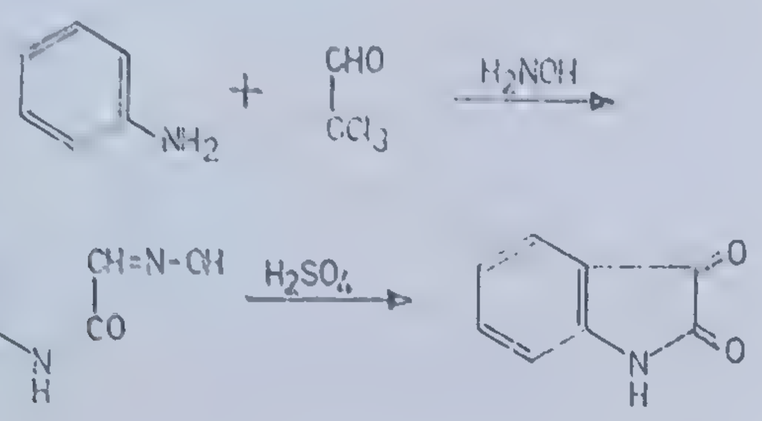
În contact prelungit cu urme de acizi minerali, **c.** polimerizează lent la metacloral, masă solidă amorfă, insolubilă în apă, care se poate depolimeriza prin distilare uscată. Au fost izolați de asemenea și doi α- și β-paraclorali stereoizomeri, derivați de la 1,3,5-trioxan. Polimerizarea are loc și în prezența luminii. Oxidarea **c.** este autocatalitică, formîndu-se mai mulți produși, printre care acid tricloroacetic, monoxid de carbon, dioxid de carbon, acid clorhidric, fosgen. La oxidarea cu acid azotic fumans rezultă acid tricloroacetic. **C.** se reduce la acetaldehidă prin tratare cu Zn + HCl. Prin reducere, fie cu izopropoxid de aluminiu și izopropanol (Meerwein-Ponndorf-Verley), fie cu hidrură de litiu și aluminiu se obține tricloroetanol. **C.** participă ușor în reacțiile de adiție și condensare ale compușilor carbonilici, cu excepția celor care decurg în mediu puternic bazic, în care **c.** se descompune prin reacția haloformă. Mulți dintre compușii astfel rezultați au fost utilizați ca medicamente : cloralamoniac, cloralimidă, cloralformamidă, cloralcafeină. Una dintre reacțiile de condensare ale **c.** cu aplicații importante este prepararea insecticidului 1,1-(*p,p'-Dicloro-Difenil*)-2,2,2-*Tri*cloroetan (DDT) :



Cu benzen, în prezență de acid sulfuric, se condensează tot după schema trimoleculară, conducînd în final la 1,1-dicloro-2,2-difeniletenă, în urma eliminării de acid clorhidric :

$$Cl_3C-CHO + 2\,C_6H_6 \xrightarrow[-H_2O]{} Cl_3C-CH(C_6H_5)_2 \xrightarrow{-HCl}$$
$$\rightarrow Cl_3C{=}C(C_6H_5)_2$$

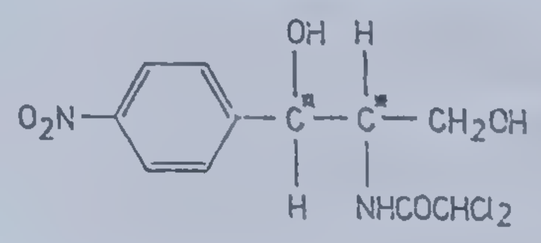
Din reacția c. cu anilină și hidroxilamină se obține isatină (metoda Sandmeyer, 1919):



În reacția hidratului de c. cu acid cianhidric rezultă în final acid dicloroacetic:

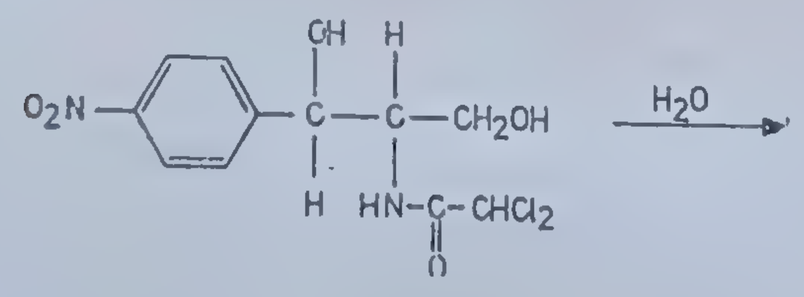
$$Cl_3C-CHO + HCN \rightarrow Cl_3C-CH(OH)CN \xrightarrow[-HCl]{} Cl_3C=C(OH)CN \xrightarrow[-HCN]{+H_2O} Cl_2CHCOOH$$

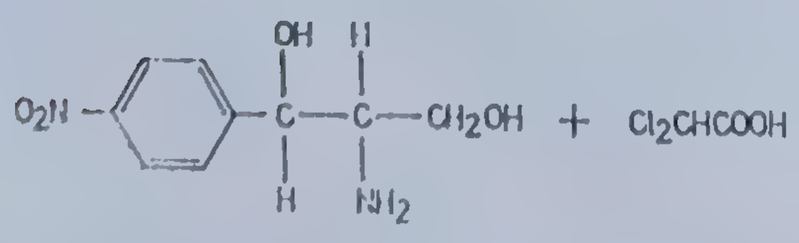
CLORAMFENICOL, $C_{11}H_{12}N_2O_5Cl_2$, antibiotic cu spectru larg de acțiune și masa mol. 323,1, caracterizat prin prezența în molecula sa a grupărilor nitro aromatică și dicloroacetamidică, la o catenă 1,3-propandiolică:



Molecula conține doi atomi de carbon asimetrici: $I\alpha I_D^{25}$ −25,5 (acetat de etil), $I\alpha I_D^{27}$ + 18,6 (c= 4,9 alcool).

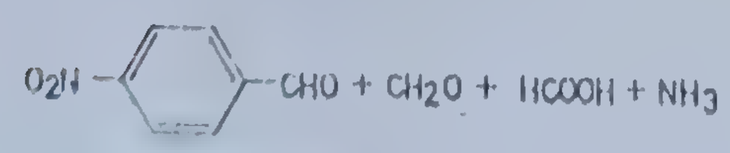
Proprietăți. C. este o pulbere cristalină, albă sau alb-gălbuie, fără miros, cu gust amar, ușor solubilă în alcooli inferiori, acetonă, acid acetic, *N*, *N*-dimetilacetamidă, greu solubilă în apă (0,25% la 25°C), insolubilă în benzen, eter de petrol p.t. 149—153°C. Stabilitatea în soluții apoase e determinată de viteza proceselor hidrolitice ce au loc prin: a) hidroliza legăturii amidice:





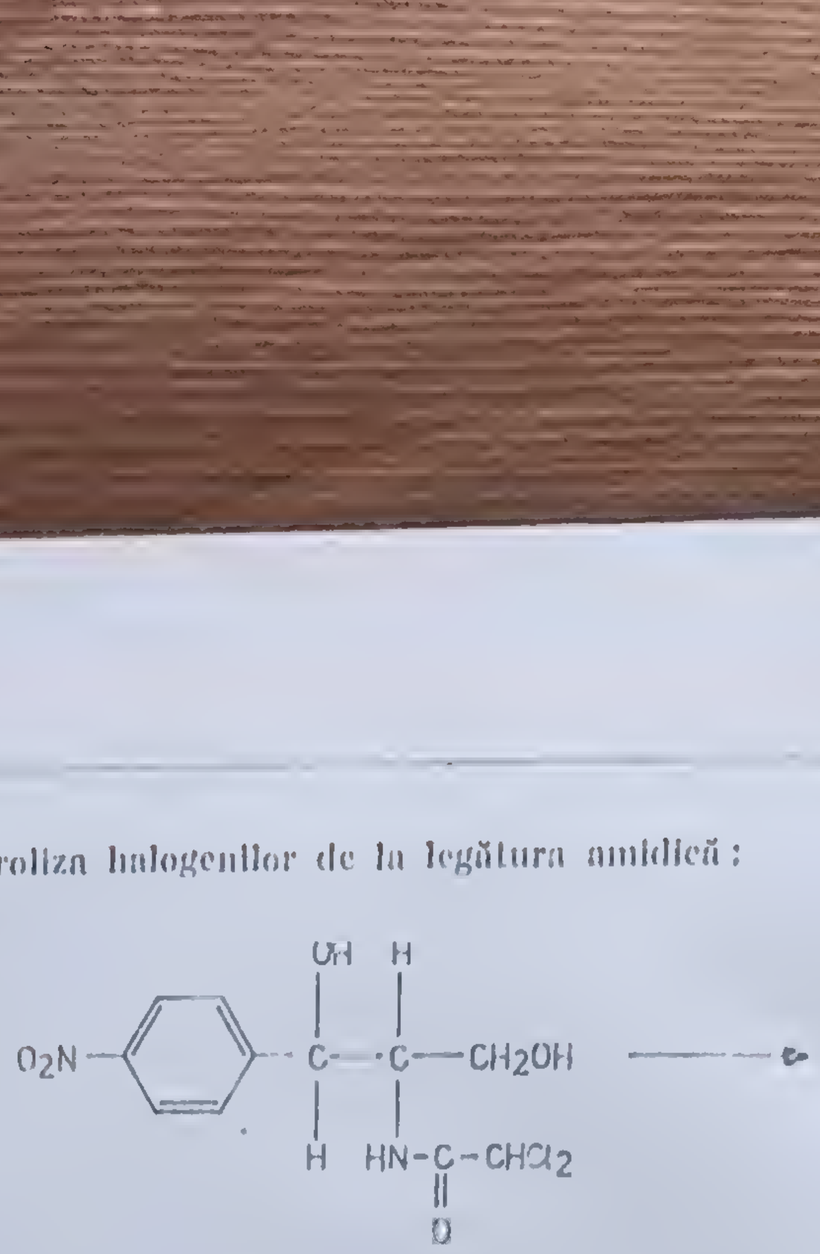
D(−)-treo-1-(p-nitrofenil)-2-amino-1,3-propandiol

↓ oxidare

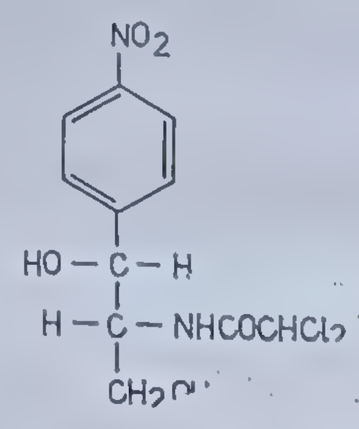


p-nitrobenzaldehidă

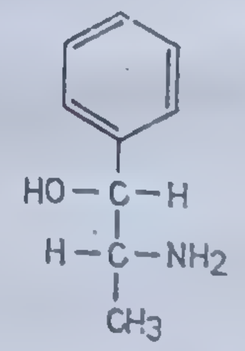
b) hidroliza halogenilor de la legătura amidică:



Prezența în molecula c. a doi atomi de carbon asimetrici implică existența a patru izomeri, *treo* și *eritro*, cu cei doi izomeri optic activi, (−) și (+), și racemicul corespunzător. Prin metoda comparației optice s-a stabilit o înrudire configurativă cu D(−)-norpseudoefedrină, de unde și denumirea D(−)-treo-1-(*p*-nitrofenil)-2-dicloroacetamide-1,3-propandiol. Această înrudire conformațională a fost sugerată în anul 1949 de M. C. Rebstock și colab.

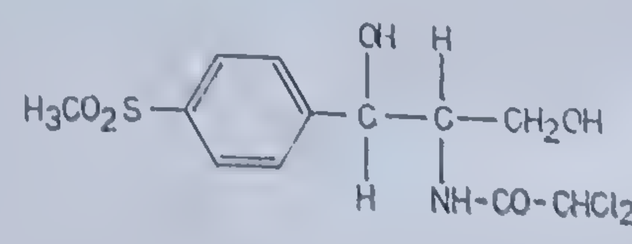


cloramfenicol



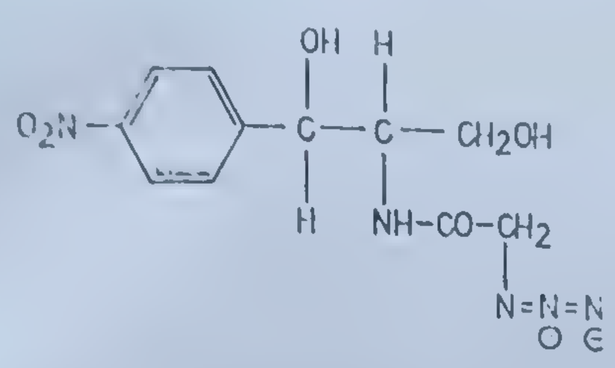
D(−)-norpseudoefedrină

Prezența în moleculă a unui număr mare de grupări funcționale a determinat încercarea de obținere a noi derivați, care însă nu au depășit cloramfenicolul, din punct de vedere al activității antibacteriene. Înlocuirea grupării nitro cu diferiți radicali a dus la structuri similare c., produsul utilizat în terapeutică fiind *tiamfenicolul* sau (+)treo-1-(*p*-metil-sulfonil-fenil)-2,2-dicloroacetamida-1,3-propandiol:



Indicat în infecții ale tractului intestinal și urogenital, ale vezicii biliare și plămânilor. Activitatea e mai mică decît a c., iar toxicitatea mai ridicată. Înlocuirea grupării alcoolice secundare din catena laterală a c. printr-o grupă carbonil a dus la un cetoderivat (*nicotina*) cu utilizare ca fungicid, pentru infecții cu *Candida albicans*. Înlocuirea grupei dicloroacetil cu restul tricloroacetil sau dibromoacetil a dus la pierderea activității. Prin condensare cu acizi carboxilici sau derivați ai lor s-au obținut noi produși, între care, mai

important este *azidamfenicolul*, derivatul cel mai activ din serie, dar mai puțin activ decît c.:



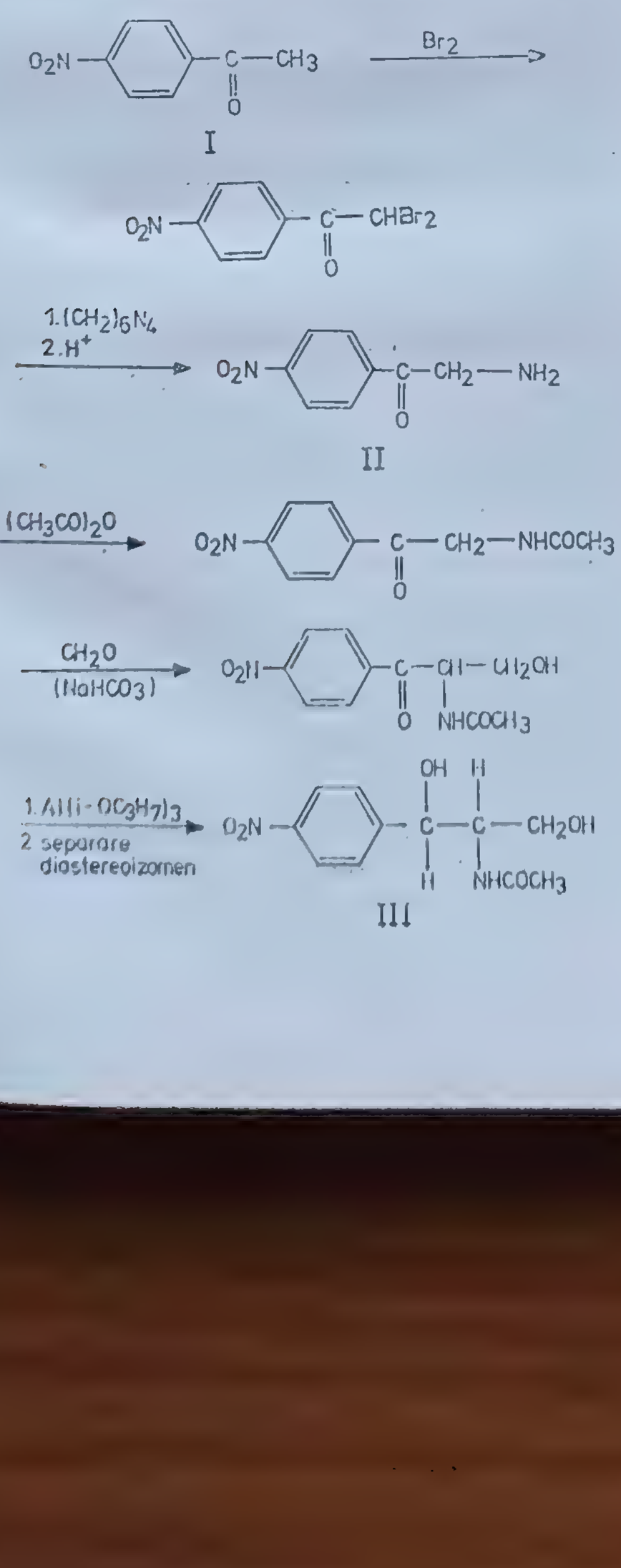
Grupa alcoolică primară a c. a fost esterificată, obținînd produși (c. palmitat, stearoilglicolat și succinat de sodiu) cu activitate neglijabilă ca atare, dar care, în organism, hidrolizează sub influența enzimelor, punînd în libertate c. C. a fost izolat în anul 1947, dintr-o actinomicetă dintr-un sol din Venezuela, numită apoi *Streptomyces venezuelae*, de către P. R. Burkholder și J. Ehrlich. În 1948, o a doua echipă condusă de H. Carter îl izolează, iar în 1948 Umezawa și colab. găsesc o altă tulpină, mai puțin productivă, *Streptomyces omiyaensis*.

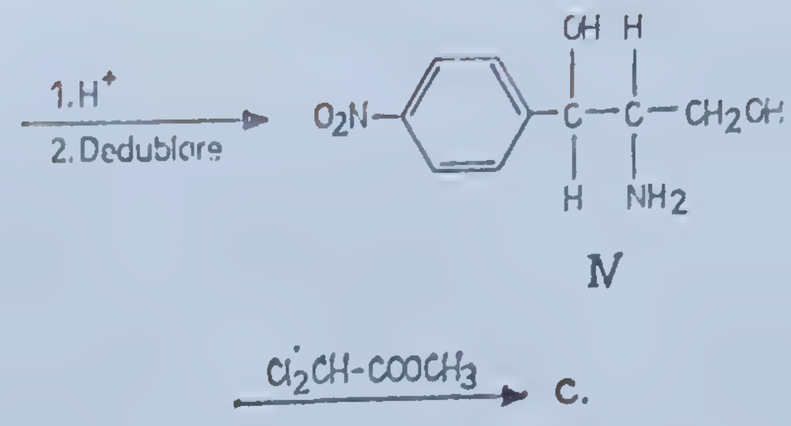
Mod de preparare. La început c. a fost obținut prin biosinteză, apoi prin sinteză totală. Dintre metodele de obținere a c. prin sinteză totală următoarea are aplicare industrială prin etapele:

— obținerea *p*-nitroaminoacetofenonei (II) prin bromurarea *p*-nitroacetofenonei (I), adiția hexametilentetraminei și hidroliză în mediu acid;

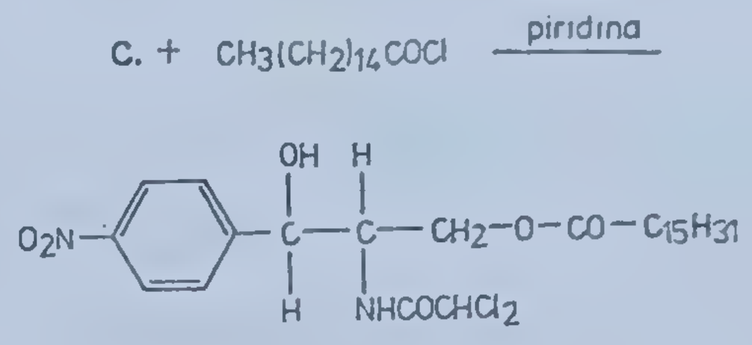
— acetilarea, hidroximetilarea cu aldehidă formică în prezența carbonatului acid de sodiu și reducerea cu izopropoxidul de aluminiu duce la obținerea a doi stereoizomeri(±) *treo-p*-nitrofenil-2-acetilamino-1,3-propandiol (III), ce se separă apoi prin hidroliză cu acid D-camforsulfonic (IV);

— condensarea cu dicloracetatul de metil cu formare de c.:



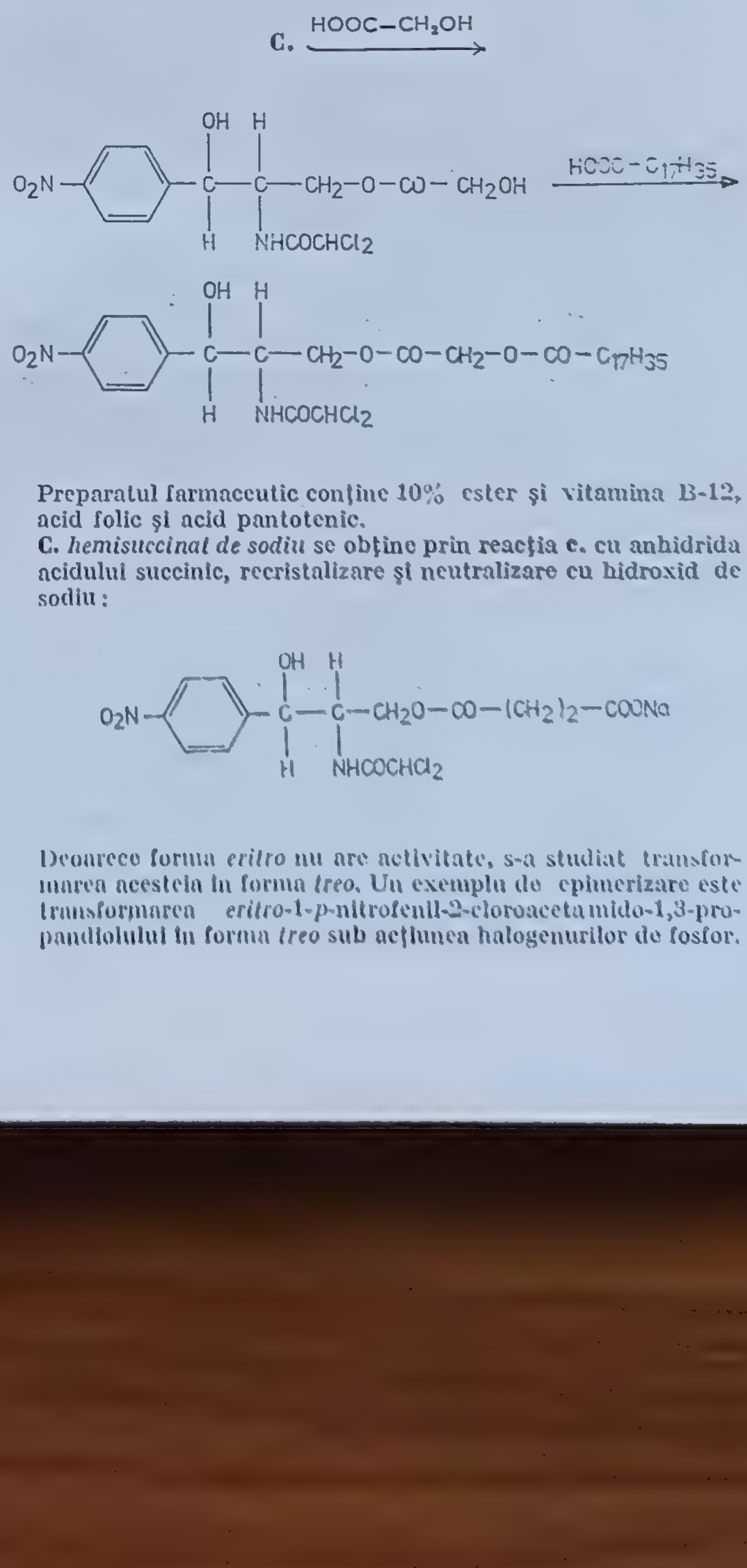


C.*palmitat* se obține prin tratarea c. cu clorură de palmitoil:



Amestecul de reacție se toarnă peste o soluție diluată de acid clorhidric, din care esterul brut se separă prin filtrare. Produsul se purifică prin recristalizare. În tractul intestinal palmitatul e hidrolizat la c., viteza de hidroliză fiind influențată de dimensiunea cristalelor și forma polimorfă.

C. *stearoilglicolat* se obține prin esterificarea c. în două trepte, întîi cu acidul glicolic, apoi cu acidul stearic:



Preparatul farmaceutic conține 10% ester și vitamina B-12, acid folic și acid pantotenic.

C. *hemisuccinat de sodiu* se obține prin reacția c. cu anhidrida acidului succinic, recristalizare și neutralizare cu hidroxid de sodiu:

Deoarece forma *eritro* nu are activitate, s-a studiat transformarea acesteia în forma *treo*. Un exemplu de epimerizare este transformarea *eritro*-1-*p*-nitrofenil-2-cloroacetamido-1,3-propandiolului în forma *treo* sub acțiunea halogenurilor de fosfor.

C. este un bacteriostatic cu spectru larg de acțiune, care inhibă sinteza proteică în celulele bacteriene. Este activ față de rickettsii, bacterii Gram negative (*Salmonella typhi*, *Haemophilus influenzae*, *Bordetella pertussis*, *Escherichia coli*, *Shigella*, *Brucella*, *Klebsiella*, unele specii de *Proteus*) cocci Gram pozitivi (*Treponema pallidum*, *Treponema recurrentis*, *Entamoeba histolytica*, *Actinomyces bovis*). În pediatrie se recomandă c. palmitat și stearoilglicolat (ultimul dă nivele serice mai mari decît primul) deoarece nu mai păstrează gustul amar al c. Cînd administrarea orală nu e posibilă, se recomandă utilizarea c. hemisuccinat de sodiu, care se administrează parenteral. Avantajul utilizării acestui ester este atingerea nivelelor serice comparabile cu c. în timp mai scurt, cu doză mai mică. Sin. D-(—)-*treo*-1-(*p*-*nitrofenil*)-2-*dicloroacetamido*-1,3-*propandiol*, *cloromicetină*, *laevomicetină*.

Bibl.: *Kratkaia himiceskaia enfiklopedia*, Sovietskaia Ențiklopedia, Moskva, 1967; Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980; Dobrescu, D., *Farmacoterapie*, Ed. Medicală, București, 1981.

CLORAMINĂ v. AMMINE ANORGANICE

CLORAMINE, compuși organici (cloroamine) sau anorganici, care conțin unul sau mai mulți atomi de clor legați de un atom de azot. Aici se vor prezenta doar cloroaminele organice. C. anorganice au fost discutate la *Ammine anorganice*. În cloroaminele organice, mai corect *N*-cloroamine — pentru a face deosebirea de eventuali alți atomi de clor din moleculă, legătura N—Cl este puternic polarizată, clorul eliminîndu-se ca ion pozitiv, ceea ce conferă acestor compuși proprietăți oxidante și clorurante. Cloroaminele se comportă ca amide ale acidului hipocloros; prin hidroliză formează acid hipocloros:

$$RNHCl + H_2O \leftrightarrows RNH_2 + HOCl$$

Lungimea legăturii N—Cl, măsurată prin difracție electronică, este 1,77 Å. Cloroaminele se prepară prin acțiunea clorului, a acidului hipocloros sau a hipocloriților asupra unei amine, amide, imine sau imide (reacția de mai sus inversată). Prima informație despre formarea unor *N*-cloroalchilamine aparține lui Wurtz, în 1850. Ulterior s-au obținut *N*-cloroamine derivate de la amide (Norton, Cerniak, 1878) și sulfonamide (Kastle, Keiser, Bradley, 1896). Hofmann (1881) admite formarea *N*-cloro- sau *N*-bromoamidelor ca intermediari în degradarea amidelor la amine primare în prezența alcaliilor; prin eliminare α de acid clorhidric se obțin nitrene ce se transpun la izocianați; aceștia hidrolizează la acizi carbamici care se decarboxilează ducînd la amine:

$$RCONH_2 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2} RCONHBr \xrightarrow[(NaOH)]{-HBr} R-CO-N \rightarrow$$

$$\xrightarrow{\sim R} O=C=NR \xrightarrow{H_2O} HOOC-NHR \xrightarrow[-CO_2]{} RNH_2$$

N-Cloroalchilaminele inferioare sînt lichide cu puncte de fierbere scăzute, cu tendință marcată de descompunere violentă la încălzire. Au efecte puternic iritante ale organelor respiratorii. Datorită instabilității lor nu au căpătat aplicații practice. *N*,*N*-Dicloroaminele alifatice explodează foarte ușor. *N*-Cloroarilaminele sînt foarte instabile și se transpun spontan cu migrarea clorului în nucleu. *N*-Cloro- și *N*,*N*-diclorocarboxamidele se obțin prin tratarea amidelor cu acid hipocloros. Monoclorocarboxamidele formează săruri cu metalele alcaline. *N*-Clorocarboxamidele aromatice sînt mai stabile decît *N*-cloroaminele respective, deși și acestea suferă transpoziții cu migrarea clorului în nucleu („transpoziția Orton" a *N*-cloroacetanilidei cu acid clorhidric apos sau în acid acetic conduce la *o*- și *p*-cloroacetanilidă). În continuare sînt descrise unele cloroamine stabile care au căpătat utilizări practice importante ca agenți dezinfectanți, cloruranți, înălbitori optici etc.

Cloramină B (*N*-clorobenzensulfonamidă, sare de sodiu), $C_6H_5SO_2NClNa \cdot 1{,}5\ H_2O$, masa mol. 240,6, cristale albe, inodore. Se descompune prin încălzire la 170°C. Cristalele sînt stabile la aer și la lumină. În soluție se descompune la lumină și foarte lent prin expunere la aer. Este solubilă în apă, alcool etilic și acid acetic; insolubilă în benzen. Conținutul de clor activ este 29,5%. Se prepară prin reacția dintre benzensulfonamidă și clorură de var, urmată de tratarea produsului rezultat cu clorură de sodiu. Se utilizează ca dezinfectant și înălbitor.

Dicloramină B (*N*,*N*-diclorobenzensulfonamidă), $C_6H_5SO_2NCl_2$ masa mol. 226,082, cristale galbene, cu p.t. 76°C, greu solubilă în apă, solubilă în uleiuri și cloroform. Se obține prin tratarea unei soluții răcite de benzensulfonamidă fie cu clorură de var și acid acetic, fie cu hipoclorit de sodiu și dioxid de carbon. Se utilizează pentru dezodorizarea și decolorarea unor uleiuri.

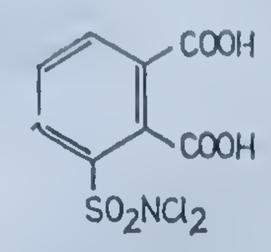
Cloramină T (*N*-cloro-*p*-toluensulfonamidă, sare de sodiu), *p*-Me—C_6H_4—$SO_2NClNa \cdot 3H_2O$, masa mol. 281,7, cristale incolore cu miros slab de clor, care pierd apa de cristalizare la 95—100°C; în stare anhidră explodează la 175—180°C. Solubilitate: 14,3 g în 100 g apă la 25°C și 50 g în 100 g apă la fierbere, solubilă în alcool etilic, insolubilă în benzen, cloroform și eter etilic. Soluția apoasă sau alcoolică se descompune prin expunere la aer sau sub acțiunea luminii. Conținutul de clor activ este 23—26%. Cloramina T a fost preparată de Dakin în 1916 și a fost primul compus utilizat din această clasă. Se prepară din *p*-toluensulfoclorură care se tratează cu amoniac pentru a forma sulfonamida, care cu hipoclorit de sodiu conduce la sarea de sodiu a cloraminei T. Compusul hidrolizează lent ($k = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$ l/mol·s) și nu produce cloruri în soluții acide. S-a utilizat ca dezinfectant datorită acțiunii bactericide asupra tuturor tipurilor de germeni saprofiți și patogeni. Introdusă în circuitul sanguin, cloramina T este o puternică otravă sistemică, ca depresant al sistemului nervos central. Ingerată sau în soluție apoasă diluată este însă netoxică. Se mai utilizează ca agent de înălbire a fibrelor textile, drept conservant al grăsimilor, adezivilor, ca adaos la săpun și detergenți. Sarea de magneziu este mai stabilă și se poate utiliza ca dezinfectant.

Dicloramina T (*N*,*N*-dicloro-*p*-toluensulfonamidă), *p*-Me—C_6H_4—SO_2NCl_2, masa mol. 240,11, cristale incolore, p.t. 83°C, se descompune la 160°C. Prin expunere la aer sau sub acțiunea luminii suferă o descompunere lentă. Se dizolvă în parafină clorurată, cloroform, tetraclorură de carbon. Este solubilă în alcool etilic, dar se descompune rapid la încălzire; practic insolubilă în apă. Conținutul de clor activ este 56—60%. Dicloramina T se prepară prin clorurarea cloraminei T. Se descompune în soluții acide punînd clor în libertate. S-a utilizat în chirurgie și dermatologie ca dezinfectant în soluție de parafină clorurată și la dezinfectarea apei. S-a mai utilizat ca înălbitor în industria textilă.

Halazonă, acid *p*-diclorosulfonamidbenzoic, *p*-HOOC—C_6H_4—SO_2NCl_2, masa mol. 270,14, pulbere cristalină albă, cu miros caracteristic de clor. Se descompune prin încălzire la 195°C ori sub acțiunea luminii. Solubilă în acid acetic și în soluții de hidroxizi și carbonați alcalini prin formare de sare, greu solubilă în apă. Conținutul de clor activ este de 48—52,5%. Se prepară prin oxidarea *p*-toluensulfonamidei, urmată de tratarea cu hipoclorit de sodiu. Halazona s-a utilizat la sterilizarea rapidă a cantităților mici de apă. Sarea de sodiu (Pantosept), *p*-$NaOOC—C_6H_4—SO_2NCl_2 \cdot 3H_2O$, masa mol. 347,13, este foarte solubilă în apă.

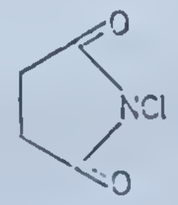
Acid 3-(*N*,*N*-*diclorosulfonamid*)*ftalic*, masa mol. 314,102, p.t. 107—109°C, puțin solubil în apă. Se formează fie prin

tratarea acidului 3-sulfonamidftalic cu hipoclorit de sodiu, urmată de acidulare, fie prin barbotarea de clor printr-o soluție de acid 3-sulfonamidftalic în soluție aposă de carbonat



de sodiu. Sarea de sodiu trihidrat (masa mol. 412,03) este bactericidă.

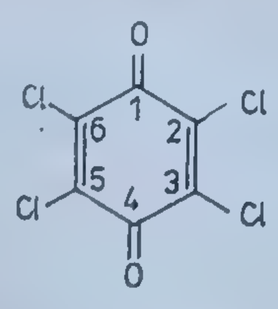
N-Clorosuccinimidă (NCS), masa mol. 133,54, pulbere cristalină albă cu miros și gust de clor, p.t. 148—149°C. Se descompune la lumină. Solubilitate: 1,4 g în 100 g apă la 25°C.



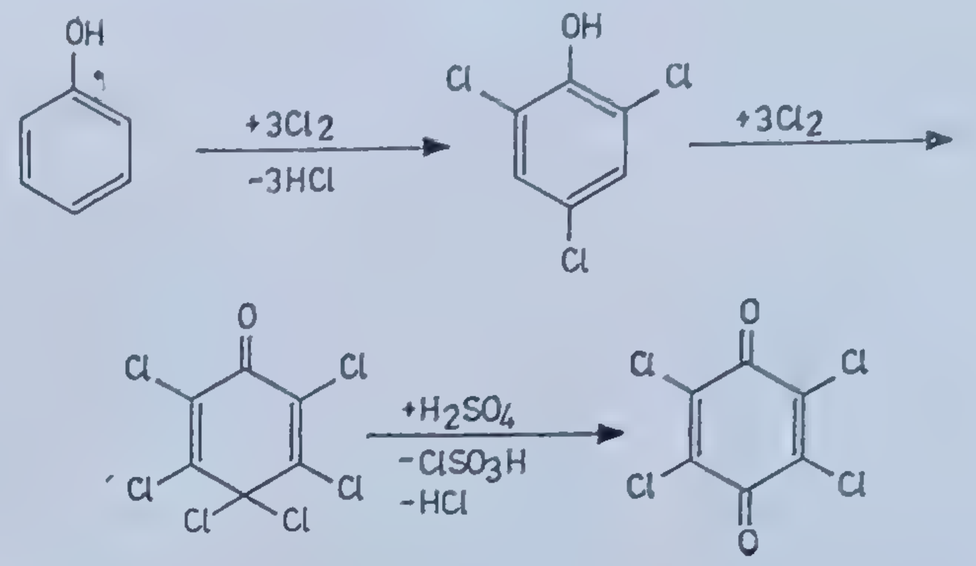
Parțial solubilă în cloroform și tetraclorură de carbon. Conținutul de clor activ este 50—54%. NCS se prepară prin barbotarea de clor printr-o soluție de succinimidă în hidroxid de sodiu apos 15% sub răcire. Compusul este relativ netoxic și se utilizează la purificarea apei potabile și ca agent de înălbire pentru textile.

α,α'-Azo-bis(cloroformamidină) (azocloramidă, cloroazodin), $H_2N-C(=NCl)-N=N-C(=NCl)-NH_2$, masa mol. 183,014, ace galbene strălucitoare cu miros slab de clor și gust arzător. Se descompune cu explozie la 155°C fără să se topească; descompunerea este accelerată de metale. Solubilitatea 0,3 g/l apă, ușor solubilă în cloroform, glicerol și triacetat de gliceril, parțial solubilă în alcool etilic. În soluție se descompune rapid la cald. Conținutul de clor activ este 75—79%. Se prepară prin tratarea nitratului de guanidină în soluție apoasă de acid acetic tamponată cu acetat de sodiu, răcită la 0°C, cu o soluție de hipoclorit de sodiu. Se poate prepara și prin clorurarea azodicarbonamidinei sau a hidrazoderivatului corespunzător. Produsul este foarte stabil. Se utilizează ca germicid și bactericid în special pentru serul sanguin, ca soluție în triacetat de gliceril. V. și *Ammine anorganice*.

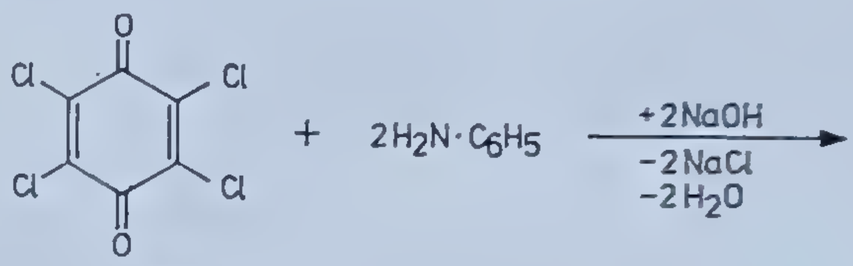
CLORANIL (2, 3, 5, 6-tetracloro-*p*-benzochinona), $C_6O_2Cl_4$, masa mol. 245,89, foițe galben-aurii (din acid acetic sau toluen) sau prisme (din benzen), p.t. 290°C, sublimează la

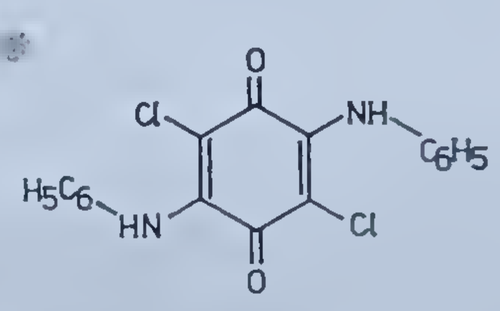


încălzire; insolubil în apă, solubil parțial în cloroform, alcool, S_2C. C. se obține prin clorurarea fenolului cu clor la 50—65°C până la formarea triclorofenolului, după care clorurarea continuă, masa dizolvindu-se într-un amestec de acid sulfuric monohidrat și acid clorosulfonic:

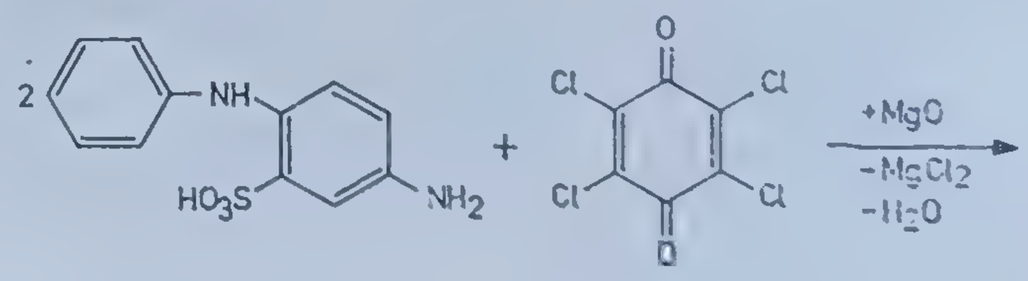


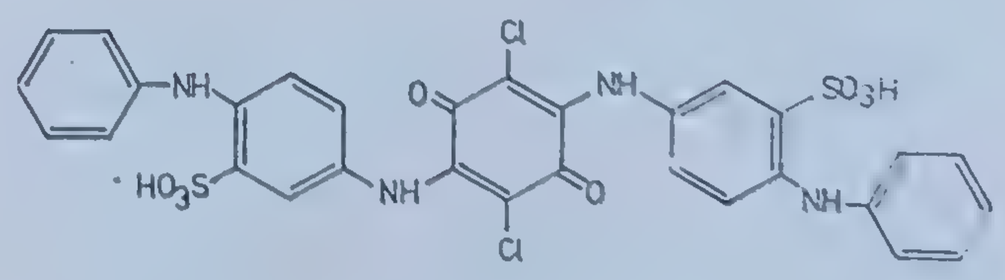
C. se poate obține și prin clorurarea anilinei în acid sulfuric. Sub acțiunea SO_2, c. se reduce ușor la tetraclorohidrochinonă. Atomii de clor din pozițiile 2 și 5 se pot înlocui cu ușurință cu grupe OH, NH_2, $-OC_6H_5$, $-NHAr$. De exemplu:

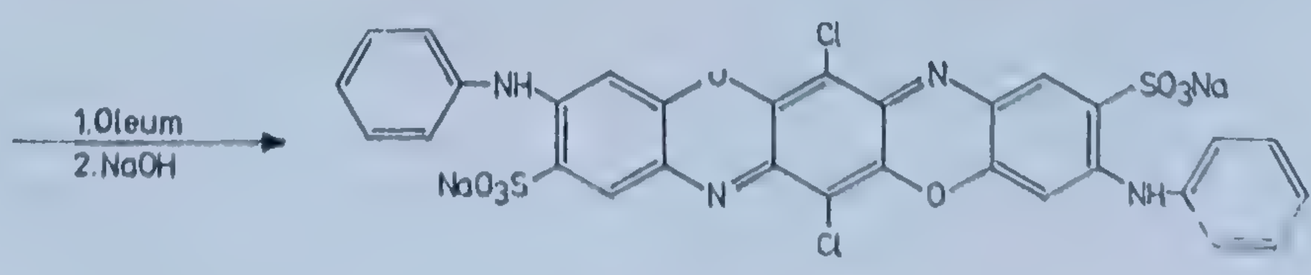




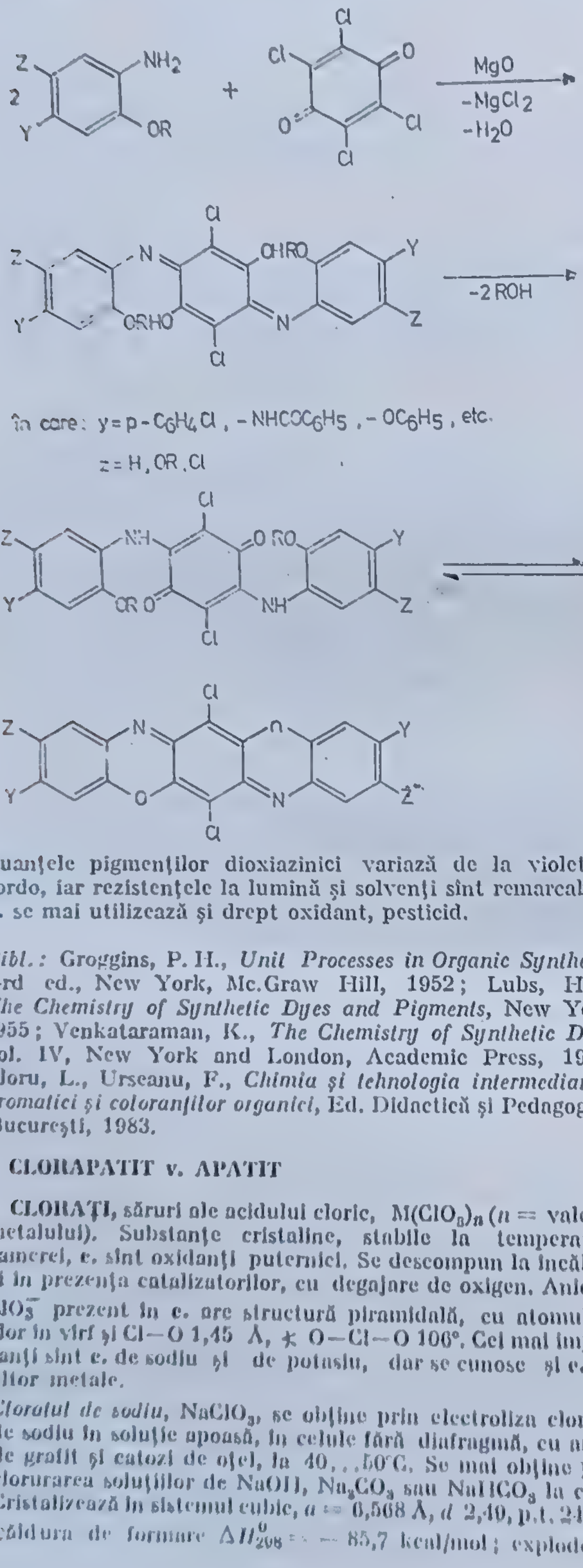
În industrie, c. se utilizează pe scară largă la obținerea coloranților și pigmenților dioxazinici. De exemplu, prin încălzirea acidului 4-aminodifenilamino-2-sulfonic (2 moli) cu c. în apă la 60°C în prezență de MgO, urmată de ciclizarea intermediarului diiminic format, cu oleum 20% la 55°C, rezultă colorantul Albastru strălucitor Sirius FF2GL (Albastru direct 106, C.I.52.300), care se transformă în sare disodică prin tratare cu soluție de NaOH:







Prin tratarea c. cu diverse *orto*-alcoxi (sau ariloxi) amine (2 moli), diferit substituite în poziţiile 4 şi 5 din nucleu, la temperaturi sub 100°C, în prezenţă de MgO sau CH_3COONa şi în solvent (etanol, 1,2-diclorobenzen, nitrobenzen, rezultă numeroşi pigmenţi dioxazinici urmată de ciclizarea intermediarului format în solvent inert şi în prezenţa C_6H_5COCl sau $SOCl_2$, drept catalizator:



Nuanţele pigmenţilor dioxiazinici variază de la violet la bordo, iar rezistenţele la lumină şi solvenţi sînt remarcabile. C. se mai utilizează şi drept oxidant, pesticid.

Bibl.: Groggins, P. H., *Unit Processes in Organic Synthesis*, 3-rd ed., New York, Mc.Graw Hill, 1952; Lubs, H.A., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, New York, 1955; Venkataraman, K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. IV, New York and London, Academic Press, 1971; Floru, L., Urseanu, F., *Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi coloranţilor organici*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

CLORAPATIT v. APATIT

CLORAŢI, săruri ale acidului cloric, $M(ClO_3)_n$ (n = valenţa metalului). Substanţe cristaline, stabile la temperatura camerei, c. sînt oxidanţi puternici. Se descompun la încălzire şi în prezenţa catalizatorilor, cu degajare de oxigen. Anionul ClO_3^- prezent în c. are structură piramidală, cu atomul de clor în vîrf şi Cl—O 1,45 Å, ∢ O—Cl—O 106°. Cei mai importanţi sînt c. de sodiu şi de potasiu, dar se cunosc şi c. ai altor metale.

Cloratul de sodiu, $NaClO_3$, se obţine prin electroliza clorurii de sodiu în soluţie apoasă, în celule fără diafragmă, cu anozi de grafit şi catozi de oţel, la 40...50°C. Se mai obţine prin clorurarea soluţiilor de NaOH, Na_2CO_3 sau $NaHCO_3$ la cald. Cristalizează în sistemul cubic, a = 6,568 Å, d 2,49, p.t. 248°C, căldura de formare ΔH^0_{298} = — 85,7 kcal/mol; explodează la 630°C, este higroscopic. Solubilitate (g%): 44,1 (0°C), 50,2 (20°C), 55,8 (40°C), 65,4 (80°C), 69,7 (100°C), 74,1 (122°C); soluţia saturată fierbe la 122°C. Se foloseşte ca erbicid şi defoliant, pentru obţinerea dioxidului de clor şi a percloratului de sodiu.

Cloratul de potasiu, $KClO_3$, se obţine în laborator prin reacţie de dublu schimb între KCl şi soluţie concentrată de clorat de sodiu, prin clorurarea soluţiilor de hidroxid de potasiu sau carbonat de potasiu la cald, sau prin electroliza soluţiilor calde de clorură de potasiu. Industrial se obţine pe cale electrochimică sau prin clorurarea hidroxidului de calciu la 70...80°C urmată de tratarea soluţiei de clorat de calciu, astfel formate, cu clorură de potasiu. Solubilitatea (g%): 3,21 (0°C), 6,96 (20°C), 27,4 (80°C), 35,9 (100°C), 37,6 (104,2°C); soluţia saturată fierbe la 104,2°C. Se întrebuinţează la fabricarea chibriturilor, a explozivilor şi în pirotehnie.

Cloratul de calciu, $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$, formează cristale monoclinice, cu p.t. 100°C. Se deshidratează la încălzire prudentă la 110°C, formînd o sare anhidră foarte higroscopică. La 290°C se descompune exploziv. Este foarte solubil în apă; solubilitate (g%): 48 (— 30°C), 63 (5°C), 66,2 (19,5°C), 80,1 (127°C); soluţia saturată fierbe la 182°C!

Cloratul de magneziu, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, formează cristale aciculare sau plăcuţe, d 1,80. La 35°C se topeşte şi trece în $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$, iar la 65°C în $Mg(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Nu poate fi obţinut în stare anhidră. Se descompune la 120°C. Solubilitatea în apă (g%): 51,5 (— 20°C), 53,3 (0°C), 56,7 (20°C), 73,7 (93°C). Toţi c. sînt toxici, distrug globulele roşii atacînd hemoglobina. În industrie pot provoca intoxicaţii cronice, dar intoxicaţiile acute sînt rare. C. sînt explozivi în stare uscată şi prezintă pericol deosebit cînd vin în contact cu sulful, pulberea de cărbune, substanţele organice. Minuirea c. în industrie şi laborator necesită măsuri corespunzătoare de precauţie.

CLORCAUCIUC, polimer peliculogen cu largi aplicaţii industriale.

Mod de preparare. Sinteza c. se realizează prin clorurarea cauciucului natural sau a *cis*-1,4-poliizoprenului stereoregulat sintetic cu clor gazos, în mediu de solvent organic inert la clor (de obicei tetraclorură de carbon). Clorurarea decurge atît prin reacţii de adiţie, cît şi prin reacţii de substituţie. Etapele clorurării unei unităţi structurale formate din două molecule de izopren sînt următoarele:

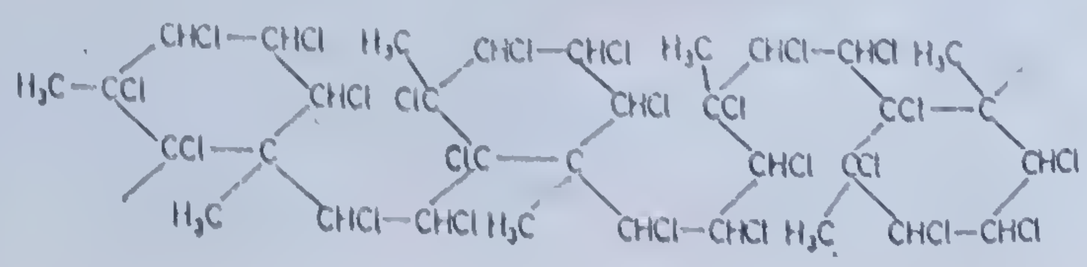
1. $C_{10}H_{16} + 2\,Cl_2 = C_{10}H_{14}Cl_2$ (34,6% clor) + 2 HCl (substituţie)

2. $C_{10}H_{14}Cl_2 + 2\,Cl_2 = C_{10}H_{13}Cl_5$ (57,2% clor) + HCl (adiţie şi substituţie)

3. $C_{10}H_{13}Cl_5 + 2\,Cl_2 = C_{10}H_{11}Cl_7$ (65,4% clor) + 2 HCl (substituţie)

Nesaturarea poliizoprenului începe să scadă după primul stadiu de clorurare, datorită ciclizării moleculelor cu 34,6% clor. Adiţia clorului are loc la dubla legătură a moleculelor deja ciclizate. Substituţia finală duce la obţinerea unui produs cu grad înalt de clorurare. Concomitent cu aceste reacţii are loc o scădere a masei moleculare. Această depolimerizare, care de altfel nu se poate evita, nu este suficientă pentru obţinerea caracteristicilor de prelucrabilitate necesare diferitelor domenii de utilizare şi de aceea, înainte de începerea clorurării, se reglează masa moleculară a poliizoprenului. Pentru reacţia de clorurare cît şi pentru cea de depolimerizare se folosesc iniţiatori radicalici, de preferinţă bis-azoizobutironitril.

Structură. Formula finală a c. este următoarea:



Din această structură derivă proprietăţile peliculogene ale produsului şi reactivitatea chimică foarte scăzută.

Proprietăţi. **C.** se prezintă ca o pulbere albă, cu densitatea cca 1,6 g/cm³, în funcţie de conţinutul în clor. Nu are un punct net de topire deoarece la peste 130°C începe o uşoară descompunere asociată cu eliminarea de urme de acid clorhidric. Cu creşterea temperaturii această descompunere se accentuează şi, în final, produsul se carbonizează. Temperatura maximă de utilizare a produsului este de 80°C. Masa moleculară variază între limite relativ mari, 5 000 şi 50 000, în funcţie de condiţiile de sinteză, şi influenţează viscozitatea soluţiilor, precum şi unele proprietăţi ale peliculei : luciul, durabilitatea, stabilitatea, îndepărtarea solventului. Nu are miros, nu este inflamabil şi nu este toxic. **C.** este foarte uşor solubil în hidrocarburi aromatice, în hidrocarburi clorurate, esteri, cetone. Este mai greu solubil sau chiar insolubil în apă, alcooli, hidrocarburi alifatice. **C.** este compatibil cu clase mari de plastifianţi, ca de exemplu : parafinele clorurate, difenilii cloruraţi, esterii şi cu numeroase răşini naturale şi sintetice, şi anume : răşini alchidice, acrilice, nitrilice, policloropren, poliuretani, răşini cumaron-indenice şi unele răşini fenolice. Produsul este rezistent la majoritatea acizilor, alcaliilor, a sărurilor minerale şi gazelor corozive, la uleiuri minerale, umiditate, climat salin şi microorganisme.

Utilizări. Utilizarea principală a **c.** este ca peliculogen pentru protecţii anticorozive. Se mai utilizează în compoziţii pentru marcaj rutier, cerneluri tipografice, adezivi, lubrefianţi pentru tragerea la rece şi laminarea metalelor greu prelucrabile. Adăugarea de **c.** în compoziţii de vopsele sau de adezivi pe bază de răşini cu care **c.** este compatibil duce la ameliorarea multora din proprietăţile amestecului final (vopsele pe bază de răşini alchidice şi acrilice, adezivi pe bază de policloropren sau poliuretan). Sin. *Poliizopren clorurat, Cauciuc clorurat.*

Bibl.: D'Janni, J., Naples, F., J., Marsh, J., W., "Industrial Engineering Chemistry", 38 (1946), 11 ; Fabre, C., Lesage, J. „Revue de l'Institut Français du Petrol", 2 (1972).

CLORHIDRAT DE HIDROXILAMINĂ, $NH_2OH \cdot HCl$, masă mol. 69,50, substanţă cristalină incoloră, p.t. 152°C (cu descompunere), *d* 1,67. Este de fapt o stare de hidroxilamoniu $[H_3N \cdot OH]^+Cl^-$. Solubilitate (g/100 ml solvent) la 25°C : 94,4 în apă, 13,8 în metanol, 8,5 în etanol. Este toxică irită pielea. Se prepară prin reacţia acetonoximei cu acid, clorhidric (*d* 1,18) şi prin reducerea electrochimică a acidului azotic, în mediu de cloruri. Se întrebuinţează în sinteza organică la prepararea oximelor aldehidelor şi cetonelor pentru identificarea, izolarea şi purificarea acestora. Cu α-dicetonele formează mono- şi dioxime. Cu esterii formează acizi hidroxamici $R-C(=NOH)OH$ care se pot recunoaşte prin reacţia de culoare (roşu) cu clorura ferică. **C. de h.** este un reducător puternic, proprietate pe care se bazează unele aplicaţii în analiza chimică. Reduce chinonele în mediu alcalin la fenoli, dar în mediu acid reacţionează normal, formînd dioxime. Se cunosc clorhidraţi ai unor hidroxilamine substituite :

Tabelul 1

Compus	p.t., °C
$H_2NOCH_3 \cdot HCl$	149
$CH_3NHOH \cdot HCl$	89...90
$CH_3NHOCH_3 \cdot HCl$	115...116
$(CH_3)_2NOH \cdot HCl$	102
$(CH_3)_2NOCH_3 \cdot HCl$	123

V. şi *Hidroxilamină.*

CLORHIDRINE, compuşi organici bifuncţionali, conţinînd grupe OH şi Cl. **C.** provin formal din glicoli sau polioli prin substituţia cel puţin a unei grupe OH cu clor. **C.** fac parte din clasa mai largă a halohidrinelor. Nomenclatura uzuală consideră **c.** ca fiind alcooli cloruraţi, carbonul purtînd grupa OH primind cel mai mic număr din catenă. **C.** sînt în general compuşi lichizi, nemiscibili sau puţin miscibili cu apa, dar solubili în solvenţi organici ca : acetonă, etanol, eter etilic. Deşi în general stabile, **c.** se descompun la păstrare îndelungată sau la încălzire. Reactivitatea **c.** cumulează proprietăţi uzuale ale alcoolilor şi ale derivaţilor cloruraţi, cu excepţia reacţiilor intramoleculare ale grupelor OH şi Cl. Astfel, **c.** se esterifică în reacţia cu acizi organici şi anorganici, se transformă în acetali prin reacţie cu aldehide sau se transformă oxidativ în compuşi carbonilici sau carboxilici. Pe de altă parte, **c.** reacţionează uşor, prin atomul de clor, cu amine, alcoolaţi alcalini, cianuri alcaline, sulfuri acide ş.a. formînd : hidroxiamine, hidroxieteri, cianhidrine, respectiv tioglicoli. În mediu bazic, **c.** elimină intramolecular acid clorhidric, formînd epoxizi sau alcooli nesaturaţi. În mediu bazic, **c.** se pot transforma în glicoli (hidroliza atomului de clor). **C.** se prepară de obicei prin reacţia acidului hipocloros cu olefinele (clorhidrinare), a acidului clorhidric cu glicolii sau cu epoxizii, ori prin hidroliza protejată a derivaţilor dicloruraţi. Din punct de vedere tehnologic, cele mai importante **c.** sînt cele care se obţin din alchene şi acid hipocloros. Reacţia se realizează prin introducerea simultană a clorului şi a olefinei în apă ; alături de **c.** rezultă dicloroderivaţi (reacţie secundară inhibată de $FeCl_3$, aer) şi cloro-eteri (reacţie secundară diminuată prin evitarea unor concentraţii mari de clorhidrină). O categorie specială de **c.** conţinînd grupele OH şi Cl legate de acelaşi atom de carbon rezultă prin adiţia acidului clorhidric la aldehide ; foarte reactive, neizolabile, aceste **c.** se transformă uşor în continuare în eteri-α-cloruraţi (reacţie cu alcooli) sau în eteri α,α'-dicloruraţi (reacţia a două molecule de **c.**). Utilizările **c.** sînt generate de marea lor reactivitate ; principalele **c.** se utilizează ca intermediari în numeroase fabricaţii chimice, de exemplu a epiclorhidrinei, a glicerinei etc.

Etilen clorhidrina, $ClCH_2CH_2OH$, 2-cloroetanol, lichid incolor cu miros eteric, p.t. — 62,6°C ; p.f. 128,7°C ; $p.f._{50mm}$ 60°C ; $p.f._{10mm}$ 29°C ; d_{20}^{20} 1,2045 g/ml ; punct de inflamabilitate 57,2°C ; căld. de vaporizare 556 J/g (126,5°C) ; n_D^{20} 1,44197 ; tensiune superficială 38,9 mN/m ; moment de dipol $5,84 \times 10^{-30}$ C·m ; viscozitatea 3,43 cP (20°C) ; presiune de vapori 4,9 mm (20°C) ; azeotropul cu apa are 42,3 % *e.c.* şi p.f. 97,8°C. *E.c.* prezintă reacţii uzuale de alcool şi cloroderivat, cum ar fi : hidroliza la etilenglicol (în mediu de bicarbonat de sodiu), deshidratarea la eterul clorurat $O(CH_2CH_2Cl)_2$, transformarea în alchil sau aril eteri, $ROCH_2CH_2OH$, prin reacţie cu alcoolaţi sau fenolaţi alcalini (RO^-Na^+) ; reacţia cu acizi organici, conducînd la $ClCH_2CH_2OCOR$; reacţia cu săruri de sodiu ale acizilor organici formînd $RCOOCH_2-CH_2OH$; reacţia cu cianuri alcaline, conducînd la cianhidrine ; formarea de alcanolamine în reacţia cu amine secundare sau primare ; obţinerea tiodiglicolului, $S(CH_2CH_2OH)_2$, în reacţia cu sulfura de sodiu ; obţinerea β-feniletanolului în reacţia cu bromură de fenil magneziu. Tratarea *e.c.* cu hidroxid de sodiu conduce la etilenoxid, CH_2-CH_2 (cu O), reacţie care a fost aplicată industrial pe scară largă, dar a cărei importanţă a scăzut o dată cu apariţia oxidării directe a etenei. În reacţia cu dimetilsulfat, *e.c.* formează metil(β-cloroetil)eter ; cu acidul sulfuric formează mono- sau bis-(β-cloroetil)sulfatul, cu acetaldehida un acetal, iar cu epiclorhidrina dă naştere γ-cloro-β-hidroxi-α(β-cloroetoxi)propanului. *E.c.* a fost obţinută prima dată de Wurtz, în 1859, prin reacţia etilenglicolului cu acid clorhidric. În 1863, Carius realizează reacţia etenei cu acid hipocloros, obţinînd *e.c.*, metodă ce se aplică în prezent în scară industrială. În laborator, *e.c.* se poate obţine uşor

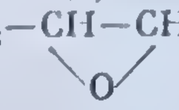
prin adiția acidului clorhidric la etilenoxid, în prezența $FeCl_3$. *E.c.* este un compus cu înaltă toxicitate (concentrație admisibilă în aer, 5 ppm). Principala utilizare a *e.c.*, transformarea sa în etilenoxid, a diminuat mult în importanță o dată cu industrializarea sintezei directe a etilenoxidului din etenă.
Propilen-α-clorhidrina, $CH_3-CH(OH)-CH_2Cl$, 1-cloro-2-propanol, lichid incolor; p.f. 127,4°C; punct de inflamabilitate 51,7°C; n_D^{20} 1,4387; viscozitate 4,67 cP; formează cu apa un azeotrop ce conține 54,2% clorhidrină și are p.f. 95,4°C.
Propilen-β-clorhidrina, $CH_3-CH(Cl)-CH_2OH$, 2-cloro-1-propanol, lichid incolor; p.f. 133—134°C; d_4^{20} 1,1092 g/ml; n_D^{20} 1,4370; aceștia sînt compuși izomeri ale căror obținere și reacții sînt strîns înrudite. Astfel, eliminarea intramoleculară de acid clorhidric conduce în ambele cazuri la propilenoxid, compus mult utilizat pentru obținerea spumelor poliuretanice. Ambele propilenclorhidrine se obțin (ca amestec) din propenă și acid hipocloros sau din propilen glicol ori propilen oxid cu acid clorhidric. Pe de altă parte, hidratarea clorurii de alil conduce la propilen-α-clorhidrină, iar adiția acidului clorhidric la alcool alilic formează exclusiv propilen-β-clorhidrină.

Clorhidrinele glicerinei (glicerolului). Există două monoclorhidrine: glicerin-α-monoclorhidrină ($ClCH_2-CH(OH)-CH_2OH$) și glicerin-β-monoclorhidrina ($HOCH_2-CH(Cl)-CH_2OH$) și două diclorhidrine: glicerin-α-β-diclorhidrina ($ClCH_2-CH(Cl)CH_2OH$) și glicerin-α, γ-diclorhidrina ($ClCH_2-CH(OH)CH_2Cl$). Toate aceste substanțe, ce pot fi considerate esteri ai glicerinei cu acidul clorhidric, sînt intermediari importanți în industria chimică, avînd proprietăți și utilizări asemănătoare. Au fost obținute prima dată de Berthelot, în 1853, din glicerină și acid clorhidric (din aceeași reacție rezultă și glicerin-β-monoclorhidrina, precum și glicerin-α,γ-diclorhidrina).

Glicerin-α-monoclorhidrina, 3-cloro-propan-1,2-diol, lichid incolor, cu miros plăcut; p.f. 213°C; d_4^{20} 1,3204 g/ml; n_D^{20} 1,4810; punct de inflamabilitate 138°C; viscozitatea 159 cP; căldura de combustie 1680 kJ/g; tensiunea superficială 47,61 dyn/cm (17°C). Prezintă reactivitate de alcool obișnuit (esterificare, eterificare, înlocuirea grupei OH cu clor etc.), dar și unele reacții specifice, ca: formarea de acetali ciclici (1,3-dioxolani) în reacție cu aldehide; reacția cu trioxanul conducînd la $ClCH_2-CH(OCH_2Cl)-CH_2O(CH_2Cl)$; eliminarea intramoleculară de acid clorhidric în mediu bazic formînd 2,3-epoxi-1-propanolul (glicidol), un intermediar cheie în sintezele glicerinei. Halogenul din moleculă reacționează uzual, de exemplu în reacție cu NaCN, NH_3, amine; hidroliza sa conduce la glicerină. Prin reacția cu săruri de sodiu ale acizilor organici se formează α-glicerinesteri, cu acetona dă naștere unui cetal, cu tribromura de fosfor formează 3-cloro-1-bromopropan-2-01. Feniluretanul *g.-α-m.* are p.t. 128—129°C. *G.-α-m.* se obține prin hidroliza acidă a epiclorhidrinei, prin hidroxilarea clorurii de alil cu apă oxigenată/OsO_4 sau prin adiția acidului clorhidric la 2,3-epoxi-1-propanol. O metodă mai veche utiliza reacția glicerinei cu acid clorhidric, din care rezulta un amestec de α- și β-monoclorhidrine.

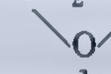
Glicerin-β-monoclorhidrina, 2-cloro-propan-1,3-diol, lichid incolor vîscos; p.f.$_{16mm}$ 146°C, p.f.$_{14,5mm}$ 125°C, d_4^{20} 1,4831 g/ml; viscozitatea 300 cP; căldura de combustie 1700,7 kJ/g; solubilă în acetonă, eteri, alcooli inferiori, solubilitate medie în apă. *G.-β-m.* prezintă reacțiile uzuale ale alcoolilor și cloro-derivaților asemănătoare cu cele ale *g.-α-m.* A fost obținută (L. Henry, 1872) din reacția alcoolului alilic cu acid hipocloros. *G.-β-m.* rezultă, alături de izomerul α, prin tratarea glicerinei cu acid clorhidric. Separarea izomerilor se poate realiza prin cetalizare cu acetona, cînd *g.-α-m.* reacționează mai repede. *G.-β-m.* se utilizează în obținerea glicerinei (hidroliză).

Glicerin-α,β-diclorhidrina, 2,3-dicloro-propan-1-ol, lichid incolor; p.f. 182°C; p.f.$_{18mm}$ 79—80,5°C; p.f.$_{13,5mm}$ 81—81,5°C; d_4^{20} 1,3607 g/ml; n_D^{20} 1,4819 căldura de combustie 13,33 kJ/g; solubilitatea în apă 12,7 g/100 g (25°C), solubil în acetonă, benzen, eter. *G.-α,β-d.* prezintă reacții uzuale de alcool (transformarea în esteri organici sau anorganici, metilarea cu diazometan); de cloro-derivat (reacția cu polisulfură de sodiu conducînd la polimeri, reacția cu azide alcaline), dar cele mai importante reacții includ ambele grupe funcționale: tratarea cu baze conduce la epiclorhidrină ($ClCH_2-CH(O)-CH_2$),

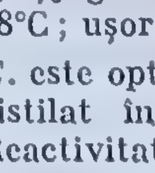


compus extrem de reactiv, cu multe aplicații practice. *G.-α,β-d.* se obține (cca 70%), alături de izomerul α, γ (30%), prin tratarea clorurii de alil cu acid hipocloros; pentru evitarea formării de produși secundari se elimină ionii Cl^-. Clorurarea acroleinei urmată de reducere dă naștere la *g.-α,β-d.* practic pură, cu randamente mari. *G.-α,β-d.* se poate obține și prin clorurarea alcoolului alilic (metoda inițială de sinteză, B. Tollens, 1870). *G.-α,β-d.* se utilizează în special pentru fabricarea epiclorhidrinei (ca și izomerul α, γ). Feniluretanul *g.-α,β-d.* are p.t. 72—73°C.
Glicerin-α,γ-diclorhidrina, 1,3-dicloro-propan-2-ol, lichid incolor, cu miros slab; p.f. 175°C; p.f.$_{32mm}$ 86°C; d_4^{20} 1,3645; n_D^{20} 1,48375; căldura de combustie 13,2 kJ/g; solubilitatea în apă 15,6 g/100 g (25°C); solubilă în acetonă, benzen, alcooli inferiori; azeotropul cu apa are 23,2% *g.-α,γ-d.* și p.f. 99°C. Reactivitatea *g.-α,γ-d.* este foarte asemănătoare celei a izomerului α,β. De o importanță deosebită este transformarea sa în epiclorhidrină (în mediu bazic). În reacția de oxidare se obține 1,3-dicloroacetona, iar în cea de deshidratare 1,3-dicloropropena. Sintezele *g.-α,γ-d.* sînt corelate cu cele ale izomerului α, β. Tratarea epiclorhidrinei sau a glicerinei cu acid clorhidric produce *g.-α,γ-d.* Utilizările *g.-α,γ-d.* sînt legate în primul rînd de transformarea sa în epiclorhidrină și în continuare în numeroși alți produși. Se utilizează și ca solvent; hidroliza ambilor atomi de clor din moleculă conduce la glicerină.

Epiclorhidrina, $CH_2-CH-CH_2Cl$, 1-cloro-2,3-epoxipropan,



compus înrudit cu clorhidrinele glicerinei. Lichid incolor, cu miros iritant, asemănător parțial cu cel al cloroformului; p.t. — 57,2°C; p.f. 116,11°C; p.f.$_{10mm}$ 30—32°C; d_4^{20} 1,18066; n_D^{20} 1,43805; căldura de combustie 18,943 kJ/g; căldura latentă de vaporizare 37,9 kJ/mol (la p.f.); viscozitatea 1,03 cP (28°C); punct de inflamabilitate 40,6°C; conductibilitate specifică 34×10^{-9} S/cm la 25°C; solubilitatea în apă 6,6% grav. (20°C); azeotropul cu apa are 75% *e.* și p.f. 88°C; ușor solubilă în majoritatea solvenților organici uzuali. *E.* este optic activă, izomerul levogir, $\alpha_D^{18} = -25,6°$, poate fi distilat în vid fără descompunere (p.f.$_{360mm}$ 92—93°C). Reactivitatea *e.* este guvernată de prezența inelului oxiranic și a atomului de halogen. Majoritatea reacțiilor decurg prin deschiderea inelului epoxidic: reacția cu apa conduce la glicerin-α-monoclorhidrină, cea cu acidul clorhidric la glicerin-α,γ-diclorhidrină, iar din reacțiile cu alți compuși conținînd hidrogen activ (alcooli, fenoli, acizi, în general ROH) se obțin compuși de tipul $RO-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$, intermediari importanți pentru sinteze de eteri glicidici ($ROCH_2-CH(O)-CH_2$), glicerin-dieteri, esteri etc. *E.* reacționează



cu cloruri acide, formînd β-esteri ai α,γ-diclorhidrinei glicerinei; cu compuși organo-metalici formînd clorhidrine substituite de tipul $RCH_2-CHOH-CH_2Cl$; cu clorura de alil formînd alil eterul glicerin-α,γ-diclorhidrinei; cu cetone în prezența acizilor Lewis formînd dioxolani de tipul: $ClCH_2-CH(O)-CH_2$; cu amoniacul sau cu amine primare sau secun-

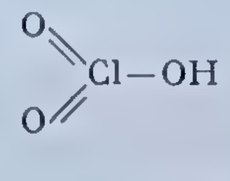
dare în exces formînd α,γ-diaminoderivaţii glicerinei ($RNH-CH_2-CH(OH)-CH_2NHR$). *E.* a fost obţinută pentru prima dată în 1854 de Berthelot prin saponificarea unui amestec de diclorhidrine izomere ale glicerinei. În prezent, e. se obţine prin tratarea clorurii de alil cu acid hipocloros, urmată de dehidroclorurarea clorhidrinelor obţinute. *E.* rezultă de asemenea din reacţia clorurii de alil cu peracizi organici, sau din acroleină prin succesiunea de reacţii :

$$CH_2=CH-CH=O \xrightarrow{Cl_2} CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH=O \xrightarrow{red.}$$

$$\longrightarrow CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH_2OH \xrightarrow[Baze]{-HCl} ClCH_2-CH(O)-CH_2$$

E. se utilizează pe scară largă în sinteza glicerinei (direct sau prin clorhidrine) şi la obţinerea răşinilor epoxidice ; în măsură mai mică se foloseşte pentru producerea de intermediari pentru plastifianţi, coloranţi etc. *E.* este un compus puternic toxic, avînd concentraţia maximă admisibilă 5 ppm ; produce arsuri pe piele şi irită sistemul respirator. *E.* este inflamabilă şi formează amestecuri explozibile cu aerul.

CLORIC, ACID, $\sim HClO_3$, acid puternic, stabil numai în soluţie apoasă, neizolabil în stare anhidră. Molecula are structură trigonală :



Se prepară prin tratarea soluţiilor apoase de clorat de bariu (v. *Cloraţi*) cu acid sulfuric diluat. Se mai poate prepara şi prin tratarea soluţiilor de clorat de potasiu cu acid hexafluorosilicic, H_2SiF_6. În soluţii diluate pure **acidul** este stabil şi se poate păstra timp îndelungat. Prin evaporarea apei soluţiile pot fi concentrate pînă la maximum 30 % ; la concentraţii mai mari se produce descompunerea :

$$8\ HClO_3 \rightarrow 4\ HClO_4 + 2\ Cl_2 + 2\ H_2O + 3\ O_2$$

Aceasta decurge rapid la cald, în prezenţa impurităţilor. Acidul cloric este descompus de acizii clorhidric şi sulfuric, cu formare de clor şi dioxid de clor. Cu amoniacul formează un clorat de amoniu exploziv. Materialele celulozice (hîrtie, vată) se aprind în contact cu acidul cloric de concentraţie 40 %.

CLORIŢI, săruri ale acidului cloros, $M(ClO_2)_n$ (n = valenţa metalului). Se formează prin reacţia hidroxizilor alcalini cu dioxid de clor. În soluţie apoasă hidrolizează, manifestînd caracter slab alcalin. Cu excepţia $AgClO_2$ (solubilitate 1,7 g/l, la 0°C) şi a $Pb(ClO_2)$ (solubilitate 0,35 g/l la 0°C), c. sînt solubili în apă. Manifestă proprietăţi oxidante puternice în mediu acid. Cu oxidanţi mai puternici, cum sînt permanganatul sau clorul elementar, c. sînt oxidaţi la cloraţi şi percloraţi. Importanţă industrială prezintă doar cloritul de sodiu.

Cloritul de sodiu, $NaClO_2 \cdot 3H_2O$, se deshidratează la 37,4°C. Formează cristale triclinice, este higroscopic. Se prepară în laborator prin tratarea soluţiilor de $Ba(ClO_2)_2$ cu sulfat de sodiu, sau a $Ca(ClO_2)_2$ cu carbonat de sodiu. La scară industrială se obţine după reacţia :

$$2\ NaOH + 2\ ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\ NaClO_2 + 2\ H_2O + O_2$$

În stare anhidră se descompune la 100°C formînd clorură şi clorat, iar la 180...200°C se descompune, uneori exploziv, formînd clorură şi oxigen :

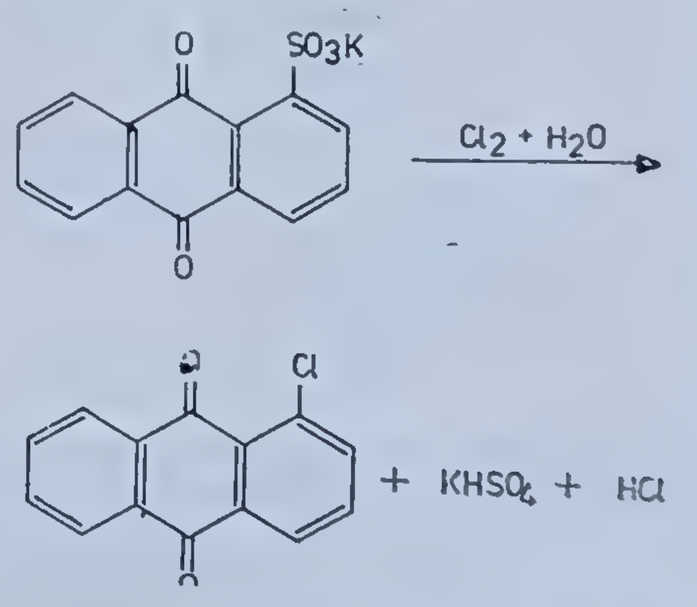
$$3\ NaClO_2 \xrightarrow{100°C} 2\ NaClO_3 + NaCl$$

$$NaClO_2 \xrightarrow{180...200°C} NaCl + O_2$$

Este solubil în apă ; solubilitate (g/%) : 34 (5°C), 40,5 (20°C), 50,7 (40°C), 55 (60°C). Soluţiile apoase cu concentraţii de pînă la 1 mol/l sînt stabile la încălzire pînă aproape de fierbere, dar soluţiile mai concentrate se descompun după reacţiile anterioare, care decurg în paralel. La acidulare formează ClO_2 şi Cl_2. Este toxic, atacînd celulele sangvine ; este exploziv în prezenţa substanţelor organice şi a sulfului. Se foloseşte în cantităţi mici la obţinerea dioxidului de clor sau ca oxidant (înălbitor) în industria textilă şi la dezodorizarea apelor.

CLOROANTRACHINONE, intermediari importanţi în obţinerea coloranţilor antrachinonici ; datorită mobilităţii halogenului, acesta poate fi substituit cu grupe amino, arilamino, hidroxi, rezultînd numeroşi alţi intermediari utili la fabricarea de coloranţi.

1-Cloroantrachinona, $C_{14}H_7ClO_2$, masa mol. 242,66, ace galbene cu p.t. 161°C, sublimează ; solubilă în benzen, acid acetic glacial. Industrial se fabrică prin încălzirea la 100°C a antrachinon-1-sulfonatului de potasiu, într-o soluţie apoasă de acid clorhidric, în care se adaugă lent o soluţie de clorat de sodiu pentru a genera clor. Reacţia decurge cantitativ ; c. formată se filtrează, se spală şi se usucă. C. se utilizează la obţinerea antrimidelor, precum şi a altor intermediari antrachinonici :

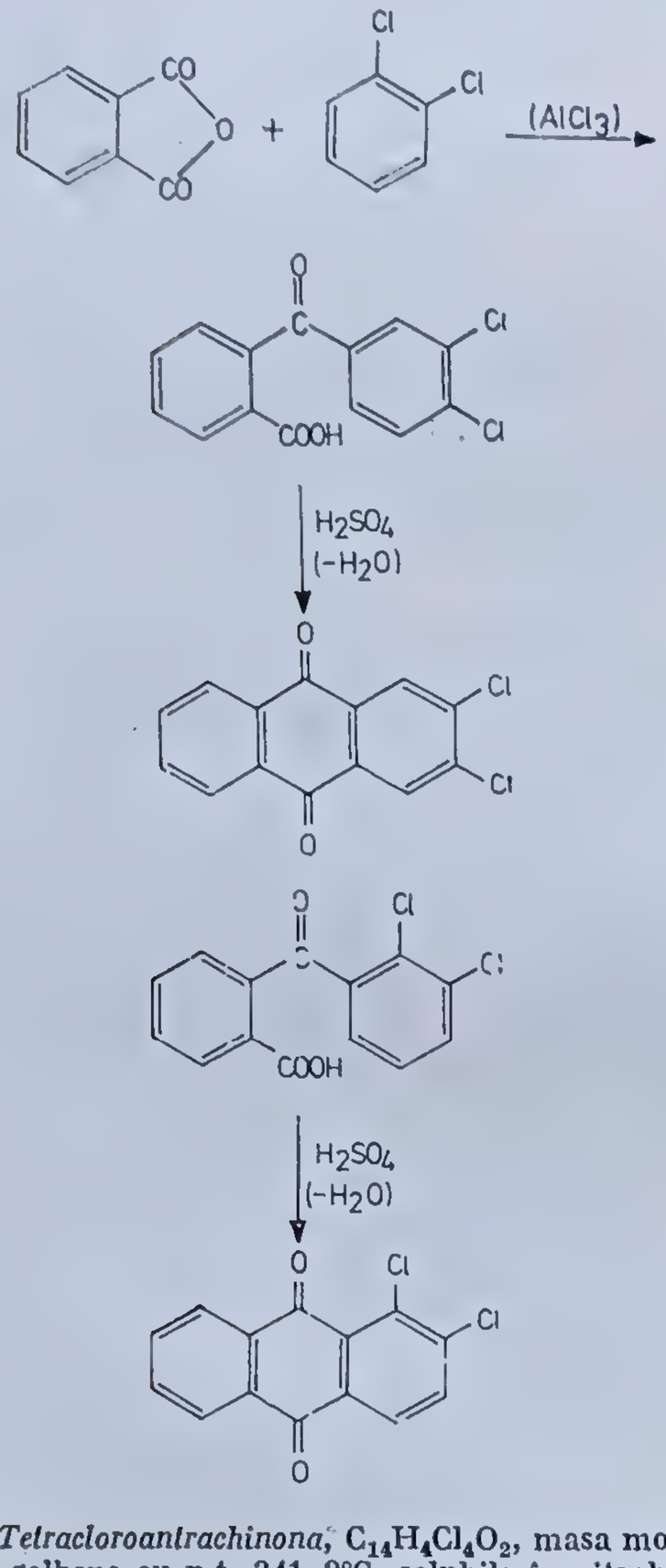


2-Cloroantrachinona, $C_{14}H_7ClO_2$, masa mol. 242,66, ace galbene cu p.t. 214,4°C, sublimează ; solubilă în benzen, nitrobenzen. Se fabrică din anhidridă ftalică şi clorobenzen în prezenţă de $AlCl_3$, în mod similar antrachinonei (v. *Antrachinonă*). Se foloseşte în special la fabricarea 2-aminoantrachinonei.

1,5 şi 1,8-Dicloroantrachinona, $C_{14}H_6Cl_2O_2$, masa mol. 271,11, cristale galbene cu p.t. 251°C (1,5) şi 202°C (1,8), solubile în nitrobenzen. Se fabrică în mod similar 1-cloroantrachinonei, pornindu-se de la acizii antrachinon-1,5, respectiv 1,8-disulfonici. Se utilizează la obţinerea diaminoderivaţilor corespunzători (prin amonoliză cu NH_3 sub presiune), a antrimidelor şi a unor coloranţi antrachinonici acizi şi de dispersie.

2,3-Dicloroantrachinona, $C_{14}H_6Cl_2O_2$, masa mol. 271,11, cristale galbene cu p.t. 208—270°C, solubile în benzen la cald. Se fabrică din anhidridă ftalică şi *orto*-diclorobenzen, în prezenţă de $AlCl_3$, în mod asemănător antrachinonei. După ciclizare, urmele de 1,2-dicloroantrachinonă formată se îndepărtează prin fierbere cu o soluţie de sulfit de sodiu în mediu alcalin, cînd se formează acidul 1-cloroantrachinon-2-sulfonic solubil în mediu apos. Precipitatul rămas de 2,3-dicloroantrachinonă

se filtrează, se spală și se usucă. Se utilizează la obținerea unor coloranți antrachinonici de cadă și de dispersie.



1,4,5,8-Tetracloroantrachinona, $C_{14}H_4Cl_4O_2$, masa mol. 346,00 ; cristale galbene cu p.t. 341, 2°C, solubile în nitrobenzen. Se fabrică prin clorurarea cu clor gazos a antrachinonei dizolvate în H_2SO_4 conc. la 25—30°C, în prezența unor mici cantități de iod. Se utilizează la obținerea tetra-aminoderivatului corespunzător și a unei tetraantrimide, din care rezultă un colorant de cadă antrachinoncarbazolic.

Bibl.: Venkataraman, K., *Synthetic Dyes*, New York, 1952, vol. I și II; Lubs, H. A., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, New York, 1955; Reichel, J., *Tehnologia coloranților antrachinonici*, Ed. Academiei R. S. România, 1962, p. 67, 80; Floru, L., Urseanu, F., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților organici*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

CLOROCARBONAȚI, v. **CLOROFORMIAȚI**

CLOROFILĂ, colorantul verde din regnul vegetal, necesar procesului de fotosinteză al plantei : $6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} (CH_2O)_6 + 6O_2$. În stare naturală se găsește sub formă de metaloproteină denumită „clorofilobină", constituită din c. 7,5%, carotenoide 0,5%, lipide 22%, haloproteidă 60%. Se cunosc 10 pigmenți clorofilieni, dintre care cei mai importanți sînt prezentați în tabelul 1.

C. A, **(1)**, $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$, masă mol. 893,48, p.t. 117—120°C; levogiră, pulbere cristalină, verde — brună, solubilă în alcool etilic, eter, benzen și acetonă, mai puțin solubilă în eter de petrol și insolubilă în apă. În soluție alcoolică prezintă o coloratie albastru-verzuie care în prezența agenților oxidanți se schimbă în galben deschis (schimbare reversibilă), datorită apariției unei oxiclorofile instabile.
C. B, **(2)**, $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$, masă mol. 907,46, p.t. 120—130°C; levogiră, pulbere cristalină, verde, solubilă în eter etilic, acetonă, cloroform și benzen, greu solubilă în alcool metilic și eter de petrol, insolubilă în apă. În soluție alcoolică are fluorescență roșie-brună care în prezența agenților oxidanți se schimbă în galben (schimbare reversibilă).
C. C, cu structură necunoscută, solubilă în eter etilic, acetonă, acetat de etil și alcool metilic, insolubilă în eter de petrol.
C. D, **(3)**, $C_{54}H_{70}N_4O_6Mg$, masă mol. 895,46, solubilă în eter etilic, acetonă, alcool și benzen, foarte greu solubilă în eter de petrol.

Protoclorofila sau **c.P(4)**, $C_{55}H_{70}N_4O_5Mg$, masă mol. 891,46, solubilă în eter etilic, acetonă, alcool și benzen, aproape insolubilă în eter de petrol.

Bacterioclorofila, **(5)**, $C_{55}H_{74}N_4O_6Mg$, masă mol. 911,50, solubilă în eter etilic, acetonă, alcool metilic, benzen și piridină, insolubilă în eter de petrol ; în soluție eterică are fluorescență roșie cu maximum la 695 nm.

Clorobiumclorofila, **(6)**, sau bacterioviridina, $C_{55}H_{72}N_4O_6Mg$, masă mol. 909,48, solubilă în alcool și acetonă.

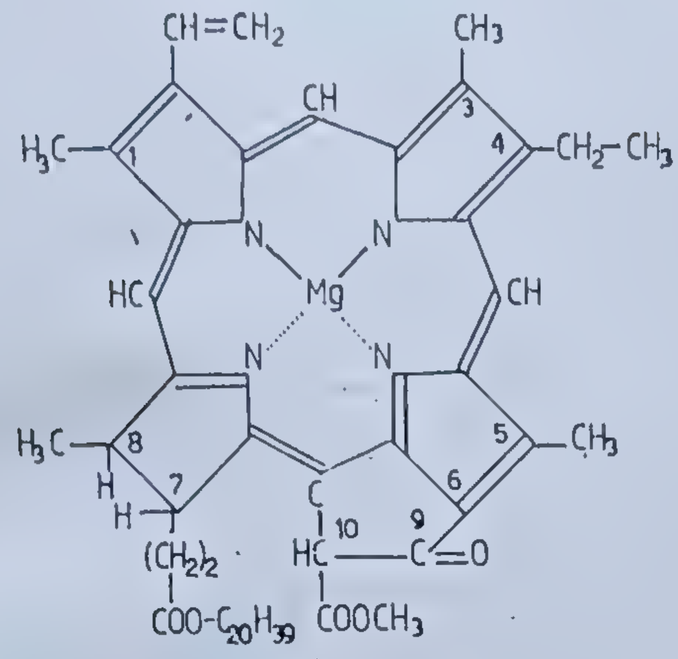
Structură. Proprietăți. Molecula **c.** este constituită din 4 cicluri pirolice legate complex cu magneziu și un radical fitol esterificat la funcția alcool a moleculei. În plantă molecula bipolară a **c.** are nucleii porfirinici hidrofili orientați spre stratul proteic îmbibat cu apă, iar lanțul fitol, hidrofob, pătrunde în stratul lipidic. **C.** prezintă curbe de adsorbție caracteristice în vizibil, UV și IR. Sub influența alcoolilor, gruparea cetonică de la C_9 suferă o enolizare, cu apariția unei duble legături între C_9 și C_{10}. În soluții concentrate de alcalii, nucleul porfirinic se deschide, formîndu-se săruri de acizi di- și tricarboxilici, cunoscuți sub denumirea de clorofiline, **(8)**. În acizi diluați, **c.** pierde ionul de Mg^{++} și trece în feofitine, **(9)**, iar acizii concentrați determină hidroliza la nivelul radicalului fitol cînd se obțin feoforbide, **(10)**. Sub acțiunea clorofilazei pierde radicalul fitol și trece în clorofilide, **(7)**. Feoforbidele sub influența alcaliilor sau a acizilor trec în clorine, **(11)**, și rodine, **(12)**. Clorofilinele, clorinele și rodinele, tratate cu alcalii sub presiune, se transformă în rodoporfirină, **(13)**, filoporfirină, **(14)**, și ulterior piroporfirină, **(15)**. Clorofilidele și feoforbidele în soluție alcoolică sau acetonică, sub influența oxigenului atmosferic, suferă alomerizare datorită reactivității C_{10}, cînd se formează o lactonă care se esterifică cu etanolul. În prezența aminelor primare are loc o formare de amidă. Sub acțiunea radiațiilor luminoase, **c.** în soluție suferă transformări fotochimice reversibile, cu formare de **c.** redusă. Această reacție este inhibată de prezența carotenoidelor. Temperatura de peste 100°C determină izomerizarea și degradarea **c.**

Istoric. Încă din 1782, Senebier studiază chimia **c.**, iar în 1818 Pelletier și Caventou denumesc pigmentul verde din plante drept **c.** Investigațiile lui Berzelius, în 1839, și ulterior ale lui Verdeil au sugerat relațiile între pigmentul verde din plante și pigmentul roșu din sînge. Stokes (1864) descoperă că pigmentul verde este în realitate un amestec de substanțe. În 1906 Tvet separă prin cromatografie pe coloană pigmentul verde în componente, iar Willstatter demonstrează prezența Mg în complex. Structura a fost dovedită de H. Fischer și colab.

Răspîndire. Frunzele și ramurile verzi, dar și alte organe ale plantelor superioare, numeroase alge și bacterii conțin **c.** În scop preparativ se folosesc urzica, lucerna, finul, frunzele de conifere și de dud, algele verzi, menta deșeu de la prepararea uleiului de mentă, coagulul rămas la izolarea enzimelor

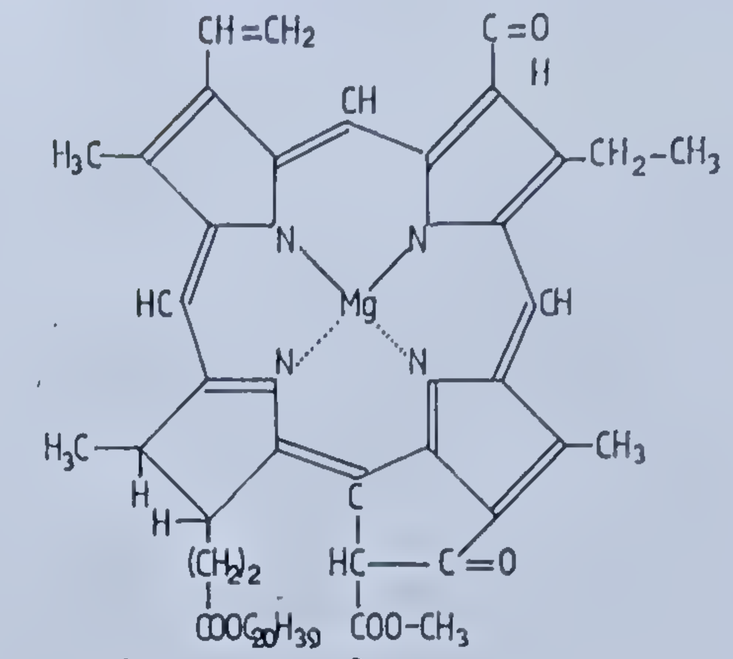
Tabelul 1

CLOROFILA A



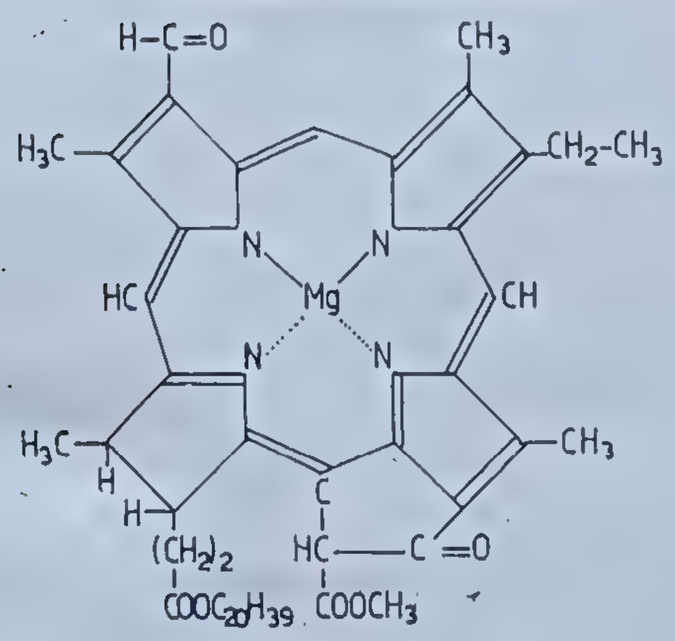
1

CLOROFILA B



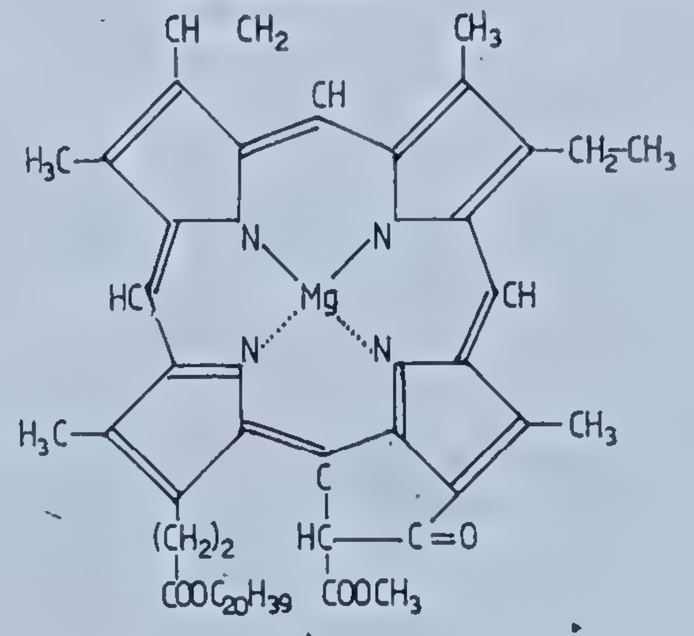
2

CLOROFILA D
(Deovinil – 2 formilclorofila a)



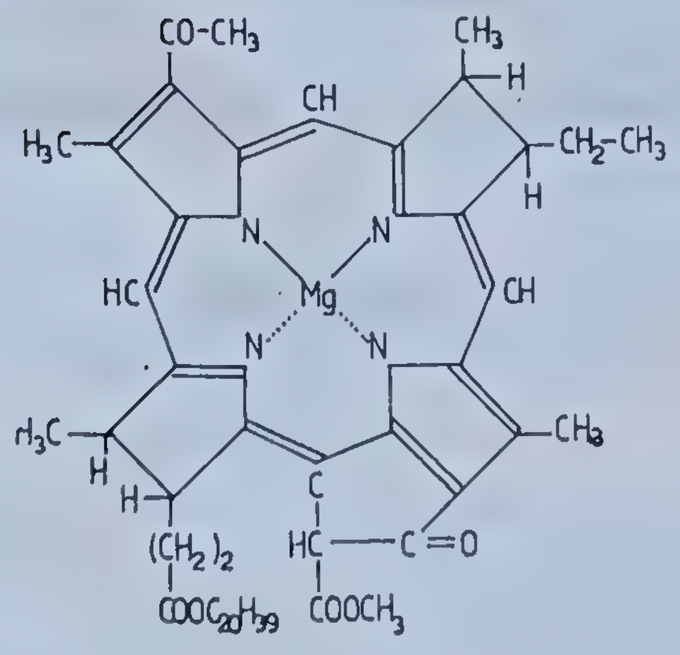
3

CLOROFILA P
(Protoclorofila)



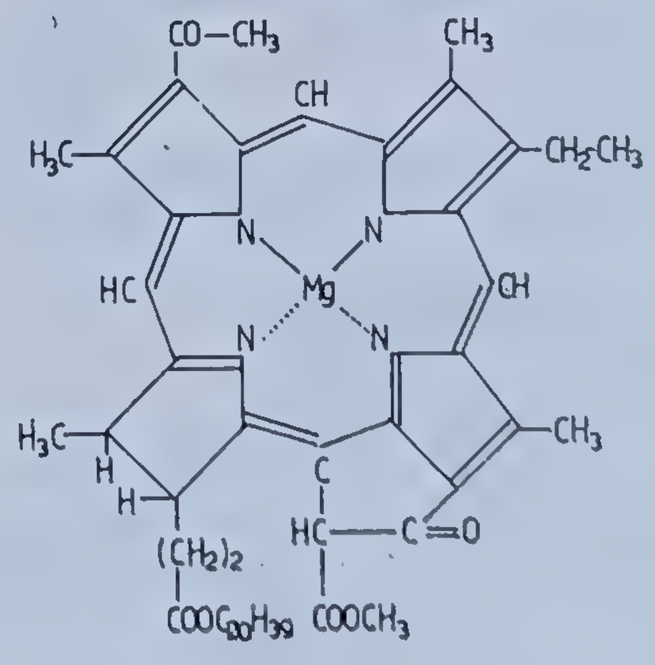
4

BACTERIOCLOROFILA



5

CLOROBIUMCLOROFILA



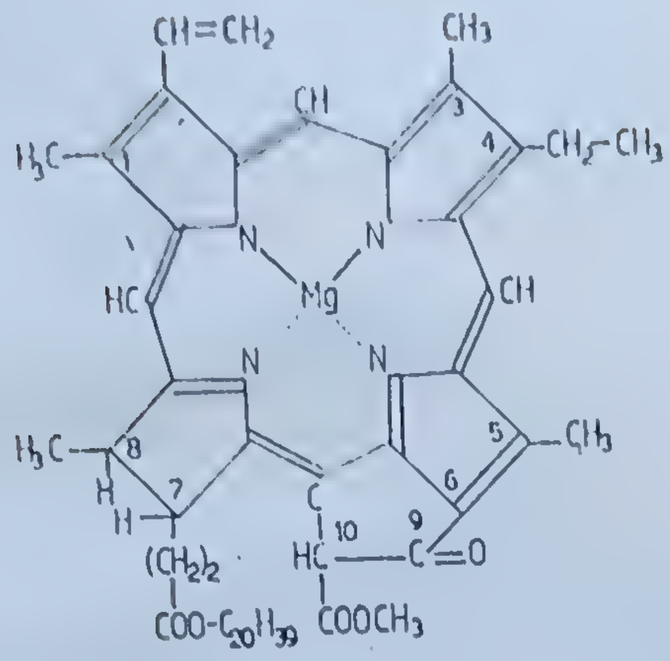
6

proteolitice din planta *Papaya* şi deşeurile de la prelucrarea unor plante medicinale.

Mod de preparare. Materialul vegetal proaspăt se extrage cu solvenţi polari ca : acetonă 80%, alcool etilic 70—95%, metanol sau izopropanol, iar materialul uscat cu solvenţi mai puţin polari sau nepolari ca : acetonă anhidră, acetonă + hexan, diclorometan, ciclohexanonă, metilciclohexanonă, tricloroetilenă, benzen, gazolină. Temperatura de extracţie variază cu natura solventului. Separarea c. din soluţiile extractive se realizează prin repartiţie în diferiţi solvenţi organici sau prin cromatografie pe coloană cu talc, zaharoză, cărbune, polistirengel, Sephadex LH_2O, silicagel. În general,

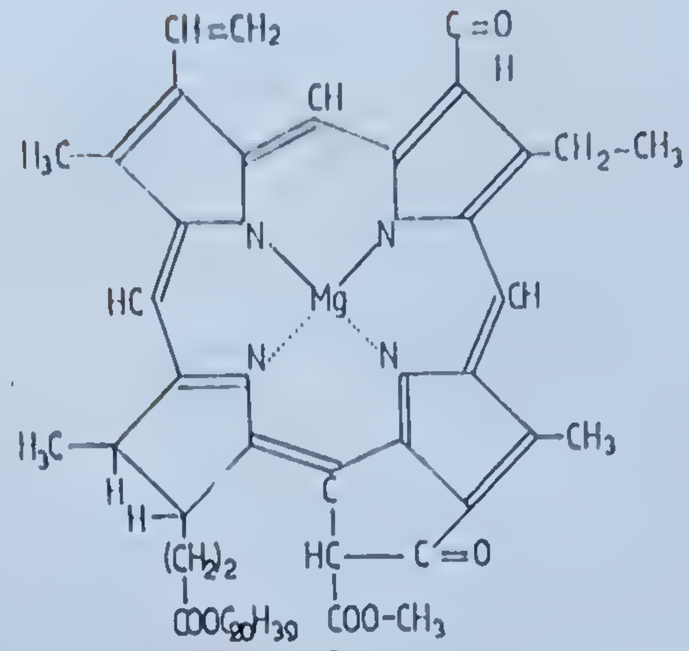
Tabelul 1

CLOROFILA A



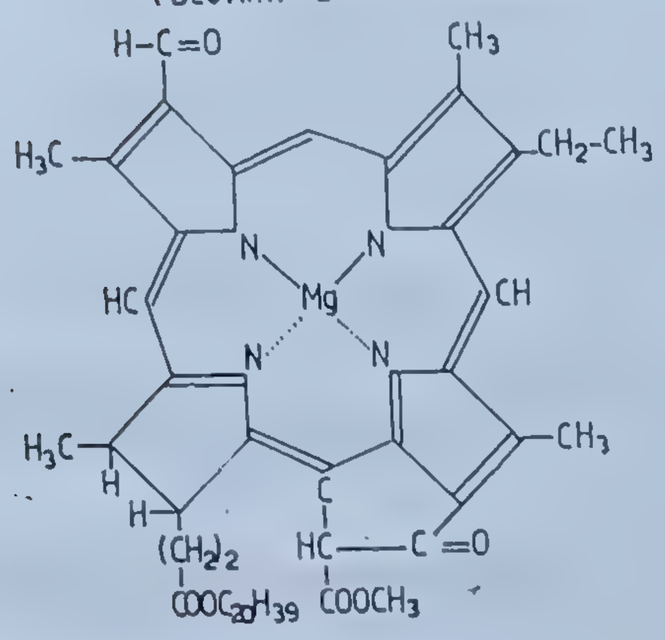
1

CLOROFILA B



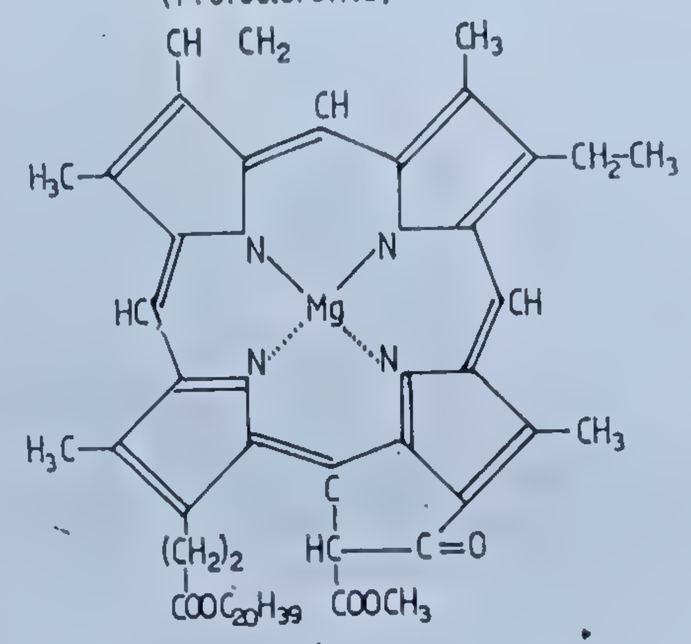
2

CLOROFILA D
(Deovinil - 2 formilclorofila a)



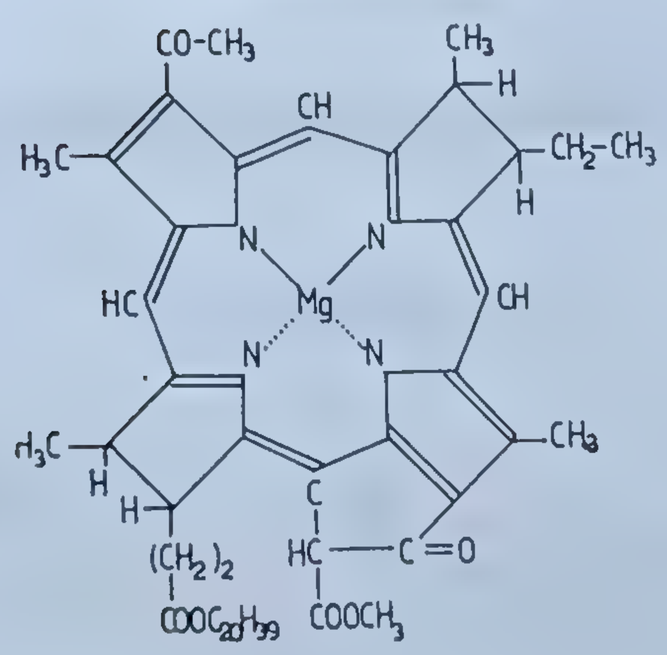
3

CLOROFILA P
(Protoclorofila)



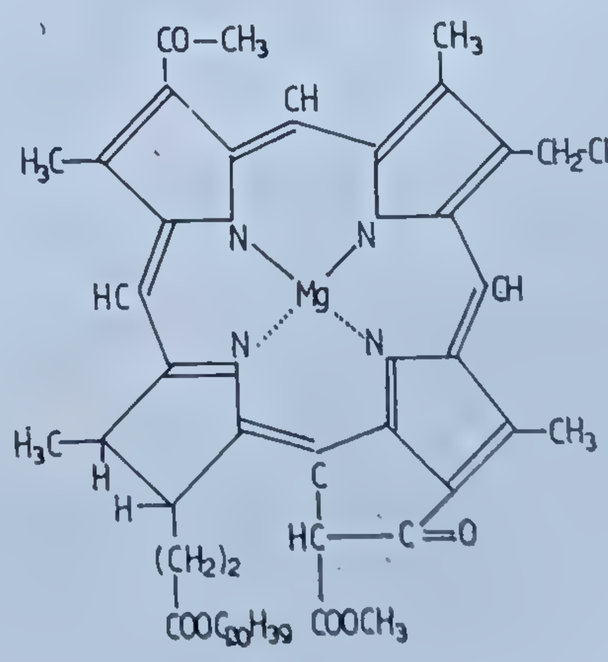
4

BACTERIOCLOROFILA



5

CLOROBIUMCLOROFILA

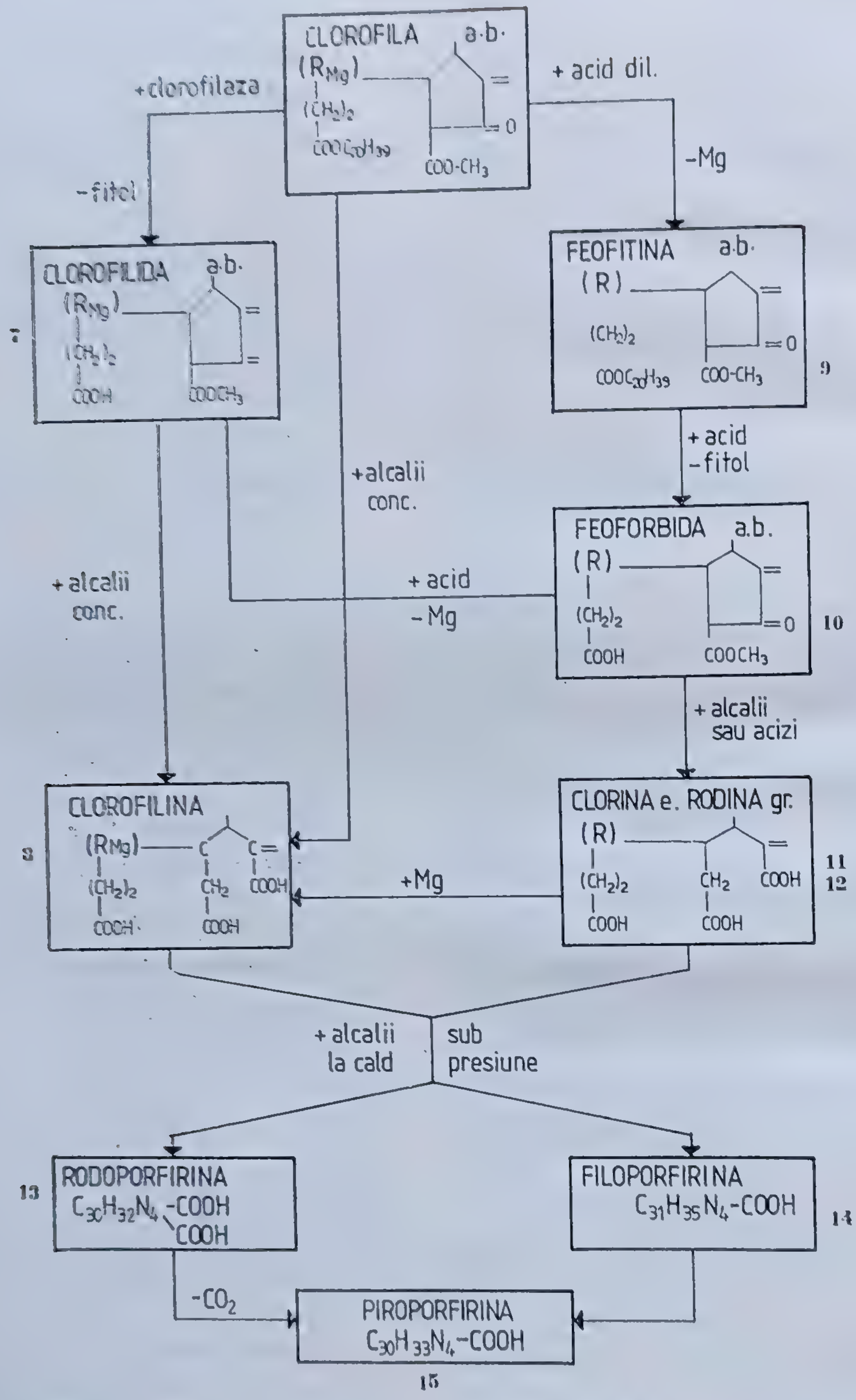


6

proteolitice din planta *Papaya* și deșeurile de la prelucrarea unor plante medicinale.

Mod de preparare. Materialul vegetal proaspăt se extrage cu solvenți polari ca : acetonă 80%, alcool etilic 70—95%, metanol sau izopropanol, iar materialul uscat cu solvenți mai puțin polari sau nepolari ca : acetonă anhidră, acetonă + hexan, diclorometan, ciclohexanonă, metilciclohexanonă, tricloroetilenă, benzen, gazolină. Temperatura de extracție variază cu natura solventului. Separarea c. din soluțiile extractive se realizează prin repartiție în diferiți solvenți organici sau prin cromatografie pe coloană cu talc, zaharoză, cărbune, polistirengel, Sephadex L.H_2O, silicagel. În general,

Tabelul 2



15

metodele constau în pretratarea plantei cu eter de petrol pentru îndepărtarea unor pigmenţi carotenoizi şi tratarea apoi cu acetonă 80%; soluţia acetonică se amestecă cu eter de petrol şi se îndepărtează acetona prin spălarea cu apă a fazei de solvent nepolar; din stratul de eter de petrol se extrag unii pigmenţi galbeni cu alcool metilic; se îndepărtează metanolul prin spălare cu apă şi în final se precipită e. în eterul de petrol prin adăugarea unei cantităţi mari de apă, iar prin centrifugarea suspensiei de eter de petrol se obţine e. brută. Operaţiile se efectuează la adăpost de lumină, pentru a se evita degradarea e. Pentru purificare, e. brută se dizolvă în acetonă sau în alt solvent şi se cromatografiază pe un adsorbant, cel mai des utilizat fiind zaharoza. În funcţie de condiţiile de cromatografie se obţin componenţi puri (e.

A, B etc.) sau e. pură. Preparatele comerciale, cunoscute sub denumirea de „e. brută", „e. pură" sau „e. liposolubilă" au caracter lipofil, fiind folosite în soluție alcoolică sau ulei. Ele diferă prin intensitatea colorației. Sub denumirea de e. solubilă se utilizează săruri de clorofiline, ca de exemplu. *Clorofilina potasică*: se obține prin hidroliza e. brute sau e. pure cu KOH în mediu de etanol sau metanol. C., **(16)**, în mediu alcalin, în condiții specifice, suferă o hidroliză menajată, rezultînd clorofilină potasică, **(17)**, fitol, **(18)**, și alcool metilic:

$$MgC_{55}H_{72}O_5N_4 + 2KOH \rightarrow MgC_{32}H_{30}\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} +$$

16 **17**

$$+ C_{20}OH_{39}OH + CH_3OH$$

18

După cîteva zile, clorofilina de potasiu se separă prin decantare sau filtrare în mediul de hidroliză, sub forma unui precipitat brut, se spală cu alcool și se usucă în vid la 80°C. Se obține o pulbere albastră închis-neagră, higroscopică.

Clorofilina sodică se prepară în mod similar cu clorofilina de potasiu, înlocuind KOH cu NaOH la hidroliza e.

Clorofilina cuprică, care este foarte stabilă la lumină, se prepară din material vegetal pulverizat, umectat cu soluție 10% sulfat de cupru, și extras cu alcool etilic 96%. Soluția extractivă se prelucrează în continuare ca pentru clorofilina potasică.

Clorofilina cuprosodică se prepară prin adăugarea unei soluții de sare de cupru în mediu de hidroliză rezultat la prepararea clorofilinei sodice sau cu sulfat de cupru amoniacal 0,3—0,5 g Cu^{++}/100 g reziduu uscat și cu 15 g NaOH/100 g reziduu.

Întrebuințări. C. și derivații solubili sînt folosiți în industrie pentru colorarea unor cerneluri și vopsele, în industria alimentară la colorarea prăjiturilor, gelatinei, gumei de mestecat etc., în cosmetică și parfumerie. C. are o penetrație bună și rezistență la lumină, mai ales sub formă de clorofilină cuprică sau de clorofilină cuprosodică.

C. și derivații acționează ca antișoc cînd se adaugă la motorină. Încă din 1874, e. a fost folosită pentru sensibilizarea filmului fotografic datorită proprietăților sale fotochimice. Se folosește ca adaos în vopsele pe bază de ulei, unde de asemenea acționează ca accelerator al reacției de oxidare a acizilor nesaturați din ulei. C. are o acțiune antiseptică, antibacteriană și de aceea se folosește în săpun, pastă de dinți, soluții deodorante, în unele produse medicamentoase pentru afecțiuni ale căilor respiratorii, în infecții ale pielei, pentru protejarea dermei de radiațiile UV. Datorită asemănării chimice cu hemoglobina, e. are acțiune favorabilă în unele forme de anemii, stimulînd formarea eritrocitelor, în ateroscleroză, hipertensiune și unele afecțiuni de nutriție, influențînd sinteza unor vitamine.

CLOROFORM (triclorometan), $CHCl_3$, masa mol. 119,39 lichid mobil, incolor, cu miros caracteristic și gust dulce arzător, p.t. −63.5°C, p.f. 61,2°C, 10°C/100 mmHg, −30°C/10 mmHg, presiunea de vapori la diferite temperaturi:

temperatură, °C:	−60	−30	0	30	60
	90	120	150		
pres. vapori, mm Hg:	0,81	10	61	246	730,6
	1880	3890	7080		

d_4^{25} 1,4795, n_D^{25} 1,4420, moment de dipol μ: 1,02 D. Miscibil cu mulți solvenți organici (alcooli, eter etilic, benzen, sulfură de carbon, solvenți clorurați), solubilitatea în apă 0,8%, solubilitatea apei în e. 0,1%, antrenabil cu vapori de apă, formează amestecuri azeotrope cu apa, alcoolul metilic, alcoolul etilic și hexanul. Lichidul nu este inflamabil, dar vaporii de e. care conțin o cantitate mică de alcool ard cu flacără verde. Descoperirea e. s-a făcut în anii 1830, independent de Liebig în Germania, Soubeiron în Franța și Guthrie în Statele Unite. Dumas obține e. prin descompunerea alcalină a acidului tricloroacetic (1839), iar Regnault (1840) îl prepară prin clorurarea metanului. Curînd după descoperirea sa a fost utilizat ca medicament în tratamentul astmei, și ca anestezic general din 1848 de Simpson. Metoda de sinteză a e. aplicată de Liebig se bazează pe reacția haloformă și constă în tratarea alcoolului etilic sau a acetaldehidei cu hipoclorit de sodiu sau cu clorură de var:

$$CH_3CH_2OH + NaClO \rightarrow CH_3CHO + NaCl + H_2O$$

$$CH_3CHO + 3\,NaClO \rightarrow Cl_3C{-}CHO + 3\,NaOH$$

$$Cl_3C{-}CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

La fel reacționează și acetona:

$$CH_3COCH_3 + 3\,NaClO \rightarrow CH_3COCCl_3 + 3\,NaOH$$

$$CH_3COCCl_3 + NaOH \rightarrow CHCl_3 + CH_3COONa$$

Metoda s-a aplicat și la scară industrială. Al doilea procedeu industrial este clorurarea metanului sau a clorurii de metil preparată din metanol. Procesul se realizează termic sau fotochimic. Tetraclorura de carbon se poate reduce la e. ca suspensie în apă cu fier fin divizat. Reacția se inițiază cu o urmă de acid clorhidric. Există alte numeroase reacții în care poate rezulta e., dar care nu au căpătat aplicații practice. În contact cu aerul și sub acțiunea luminii, e. suferă o reacție de oxidare lentă în care se formează fosgen:

$$CHCl_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow COCl_2 + HCl$$

Oxidarea la fosgen în absența luminii este catalizată de fier. C. se stabilizează împotriva acestui proces de oxidare prin adăugarea unei cantități de 1% alcool. Oxidarea cu dicromat de potasiu în acid sulfuric conduce la fosgen și clor. Cu acid azotic concentrat rezultă cantități mici de cloropicrină ($Cl_3C{-}NO_2$). C. se poate clorura la tetraclorură de carbon; se poate reduce cu zinc și acid clorhidric la clorură de metilen. În mediu bazic, e. reacționează diferit, în funcție de natura agentului bazic. Cu alcalii diluate hidrolizează la formiatul respectiv. Hidroliza bazică se face prin intermediul unei diclorocarbene:

$$CHCl_3 + HO^- \xrightarrow{\text{rapid}} {}^-{:}CCl_3 + H_2O$$

$${}^-{:}CCl_3 \xrightarrow{\text{lent}} {:}CCl_2 + Cl^-$$

$$2\,{:}CCl_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{rapid}]{HO^-} CO + HCOO^- + 4\,HCl$$

Diclorocarbena formată poate participa în reacții de diclorociclopropanare a unei alchene (Doering):

Cu alcoxizi alcalini, e. formează ester ortoformic; cu hidroxid de potasiu și acetonă formează 1,1,1-tricloro-2-metil-2-propanol. În contact cu sodiu metalic e. explodează.

C. participă în reacția Reimer-Tiemann de formilare a fenolilor în soluție apoasă de hidroxizi alcalini; ca intermediar acționează tot diclorocarbena. Fenolul formează astfel ca produs principal salicilaldehidă, alături de cantități mici de *p*-hidroxibenzaldehidă. Cu amine primare și hidroxid de potasiu alcoolic e. formează izonitrili, reacția decurgînd tot prin intermediul diclorocarbenei:

$$CHCl_3 + C_6H_5NH_2 + 3\,KOH \rightarrow C_6H_5{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}\overset{\ominus}{C} + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

Prin tratarea unui amestec de c. și hidrazină cu hidroxid de potasiu, în soluție apoasă concentrată, rezultă diazometan (Staudinger), prin izomerizare :

$$N_2H_4 + :CCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{} H_2N-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C} \rightarrow \overset{\ominus}{N}=\overset{\oplus}{N}=CH_2$$

C. participă în reacții de cianoetilare ; prin tratarea cu acrilonitril în prezența unor baze tari se formează γ-triclorobutironitril. C. și alți compuși halogenați pot fi identificați prin reacția de culoare Fujiwara, cu piridină și hidroxid de potasiu în acetonă sau dioxan. Ca metodă cantitativă se poate utiliza reacția de culoare cu naftoli și hidroxid de potasiu alcoolic. C. formează compuși de incluziune cu tiouree. În prezent, c. se utilizează în cantități mari la extracția și purificarea penicilinelor și a altor antibiotice. Se mai folosește în stingătoarele cu tetraclorură de carbon pentru scăderea punctului de congelare. În general este un bun solvent, cu largi aplicații în sinteza organică, și pentru dizolvarea grăsimilor, cerurilor, cauciucurilor, rășinilor, uleiurilor esențiale etc. Se mai utilizează în industria farmaceutică la prepararea unor siropuri expectorante, unguente etc. S-a utilizat mult timp ca anestezic general, având un efect de cca 5 ori mai puternic ca eterul etilic, însă manifestînd o toxicitate ridicată, care acționează la nivelul inimii și al ficatului. Mortalitatea aproximativă la anestezia cu c. era de 1 :2 500 (față de eter etilic 1 :10 000). Concentrația de c. care produce anestezia este 1,5% (fără preanestezie). Concentrația letală este 2%. Doza maximă admisă în aer este 10 ppm. C. deuterat, $CDCl_3$, se prepară pe calea schimbului izotopic repetat între acid tricloroacetic și oxid de deuteriu, urmat de decarboxilare :

$$Cl_3C-COOH + H_2O \xrightarrow{-HDO} Cl_3C-COOD \xrightarrow{-CO_2} CDCl_3$$

Este folosit pe scară mare ca solvent pentru studii de rezonanță magnetică nucleară, datorită bunelor lui proprietăți de solvent, faptului că, neavînd protoni, nu dă benzi în spectrele ^1H-RMN, și că, avînd un atom de deuteriu, permite stabilizarea cîmpului prin „ancorarea" pe semnalul de rezonanță al nucleului de deuteriu.

CLOROFORMIAȚI, Cl—CO—OR, esteri ai acidului clorocarbonic, instabili în stare liberă. Termenii inferiori sînt lichide cu miros neplăcut, distilabile : R (p.f./760 mm) = CH_3 (71°C), C_2H_5 (93°C), $CH_2C_6H_5$ (180°C). Preparare : $COCl_2$ + HOR → Cl—CO—OR + HCl. C. se folosesc în special la mascarea compușilor hidroxilați sau aminați : $R^1-OH + Cl-CO-OR^2 \rightarrow R^1O-CO-OR^2 + HCl$, $R^1-NH_2 + Cl-CO-OR^2 \rightarrow R^1NH-CO-OR^2 + HCl$; iau astfel naștere esteri ai acidului carbonic și, respectiv, uretani. Din aceștia compușii de plecare se recuperează prin hidroliză : $R^1O-CO-OR^2 + H_2O \rightarrow R^1-OH + R^2-OH + CO_2$, $R^1NH-CO-OR^2 + H_2O \rightarrow R^1-NH_2 + R^2-OH + CO_2$. Deosebit de important din punct de vedere preparativ este cloroformiatul de benzil, deoarece derivații carbobenzoxilați la care dau naștere pot fi scindați prin hidrogenoliză (H_2/cat. sau Na/NH_3 lichid), grupa protectoare putînd fi astfel îndepărtată fără a afecta alte grupări hidrolizabile prezente : $RNH-CO-OCH_2C_6H_5 + H_2 \rightarrow R-NH_2 + CH_3C_6H_5 + CO_2$; reacția este folosită mai ales la sinteza de peptide.

Sin. *Clorocarbonați.*

CLOROMETILARE, reacția de substituție a unui atom de hidrogen aromatic cu o grupă clorometil. Reacția de c. a fost efectuată prima dată de Grassi și Marelli în 1898, după schema :

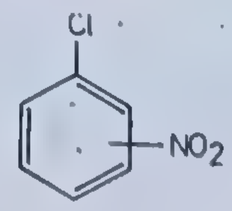
$$C_6H_6 + (CH_2O)_n + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Metoda mai este cunoscută sub numele de reacția Blanc (1923). C. arenelor nesubstituite decurge ușor, rezultînd deseori chiar produsul de bis-c., deși grupa clorometil reduce în general reactivitatea substratului. Grupele alchil mărese reactivitatea nucleului. La monoalchilbenzeni în general predomină produsul de *para*-c. și se formează doar cantități reduse de produs *orto*-substituit. Fenolii și aminele sînt foarte reactive și, în majoritatea cazurilor, se obțin produși de condensare macromoleculari. În schimb, prezența halogenilor la nucleul benzenic are un efect inhibant al reacției de c. Substituenții atrăgători de electroni (NO_2, RCO, COOH) dezactivează net substratul și, de aceea, trebuie folosiți clorometil metil eter sau bisclorometil eter ca agenți de c. a unor asemenea substraturi. Unii compuși heterociclici cu caracter aromatic se comportă în reacția de c. la fel ca hidrocarburile aromatice carbociclice.

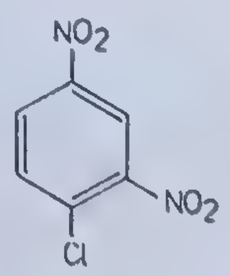
C. se realizează în soluție apoasă de formaldehidă, paraformaldehidă, trioxan sau acetali ai formaldehidei. Drept agent de condensare, de cele mai multe ori este suficient excesul de acid clorhidric. Cînd se lucrează în condiții anhidre se pot utiliza H_2SO_4, H_3PO_4, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 sau $SOCl_2$. C. se poate efectua și cu clorometil metil eter sau bisclorometil eter fără a mai fi necesară prezența acidului clorhidric. În reacția de c. a arenelor se pot forma ca produși secundari diarilmetani, deoarece derivații clorometilați aromatici reacționează ușor în prezență de acizi. Reacția este o substituție aromatică electrofilă ; orientarea și reactivitatea se pot explica deci cu ușurință.

Procedeul de c. a căpătat puține aplicații tehnologice industriale datorită condițiilor dificile de conducere a reacției și mai ales a utilizării unor agenți puternic corozivi. Una dintre aplicațiile industriale ale acestui procedeu este prepararea α-clorometilnaftalinei din naftalină, paraformaldehidă și acid clorhidric gazos la 81°C. De asemenea, sinteza acidului tereftalic din toluen se bazează pe c. acestuia cu o soluție apoasă de formaldehidă saturată cu acid clorhidric, la 70°C, rezultînd un amestec de *o*- și *p*-clorometiltoluen în raport 43 :57, care se oxidează apoi la acizii ftalic și, respectiv, tereftalic. Cea mai importantă aplicație a procedeului de c. este la prepararea rășinilor schimbătoare de anioni. Copolimerul de stiren-divinilbenzen se clorometilează cu clorometil metil eter și apoi se tratează cu amine terțiare pentru a da anioniți. Copolimerul clorometilat se utilizează și în sinteza polipeptidelor pe suport solid, prin metoda Merrifield.

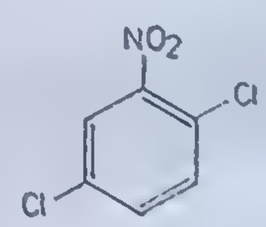
CLORONITROBENZENI, substanțe care conțin 1—3 atomi de clor și 1—3 grupe nitro în molecula benzenului. Prezintă interes aplicativ monocloronitrobenzenul (I) (*o*, *m*, *p*), 4-cloro-1,3-dinitrobenzenul (II) și 2,5-dicloronitrobenzenul (III), ale căror proprietăți fizice sînt indicate în tabelul 1.



I



II



III

Tabelul 1

Cloronitrobenzeni	P.t., °C.	P.f., °C.	a_4^t
Monocloronitrobenzen (I) $C_6H_4ClNO_2$ masa mol. 157,56 *orto*	33	244,5 119/8 mm	$1,368^{33}$

Tabelul 1 (continuare)

Cloronitrobenzeni	P.t., °C	P.f., °C	d_4^t
meta	46 f. stabilă 24 f. instabilă	235	$1,534^{20}$ $1,343^{50}$
para	83	239,1 113/8 mm Hg	$1,520^{18}$
4-cloro-1,3-dinitrobenzen (II) $C_6H_3ClN_2O_4$ masa mol. 202,55	α 50,08 f. stabilă β 43 f. instabilă γ 27 f. instabilă	315	$1,697^{22}$ $1,680^{20}$ $1,4717^{00}$
2,5-dicloronitrobenzen (III) $C_6H_3Cl_2NO_2$ masa mol. 192,00	55	267	$1,439^{75}$

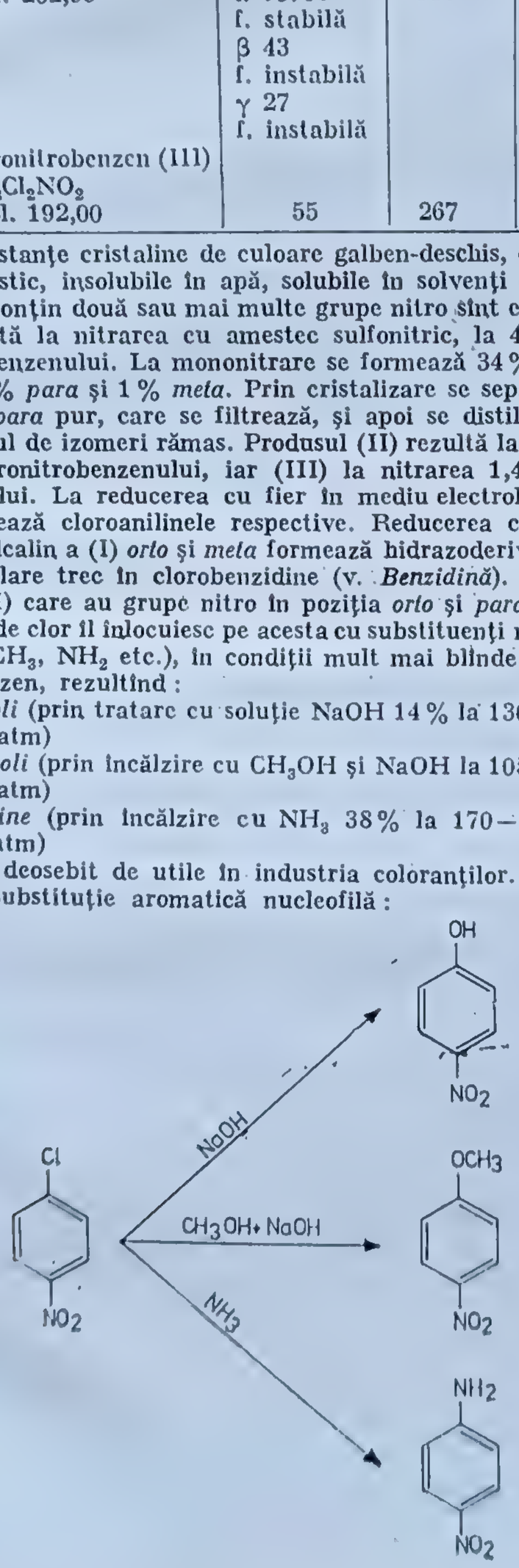
Sînt substanţe cristaline de culoare galben-deschis, cu miros caracteristic, insolubile în apă, solubile în solvenţi organici. C. care conţin două sau mai multe grupe nitro sînt explozivi. (I) rezultă la nitrarea cu amestec sulfonitric, la 40—50°C, a clorobenzenului. La mononitrare se formează 34% izomer *orto*, 65% *para* şi 1% *meta*. Prin cristalizare se separă 50% izomer *para* pur, care se filtrează, şi apoi se distilă în vid amestecul de izomeri rămas. Produsul (II) rezultă la nitrarea *para*-cloronitrobenzenului, iar (III) la nitrarea 1,4-diclorobenzenului. La reducerea cu fier în mediu electrolitic a (I) se formează cloroanilinele respective. Reducerea cu Zn în mediu alcalin a (I) *orto* şi *meta* formează hidrazoderivaţi care la acidulare trec în clorobenzidine (v. *Benzidină*). Produşii (I)—(III) care au grupe nitro în poziţia *orto* şi *para* faţă de atomul de clor îl înlocuiesc pe acesta cu substituenţi nucleofili (OH, OCH_3, NH_2 etc.), în condiţii mult mai blînde decît în clorobenzen, rezultînd :

nitrofenoli (prin tratare cu soluţie NaOH 14% la 130—160°C şi 3—6 atm)

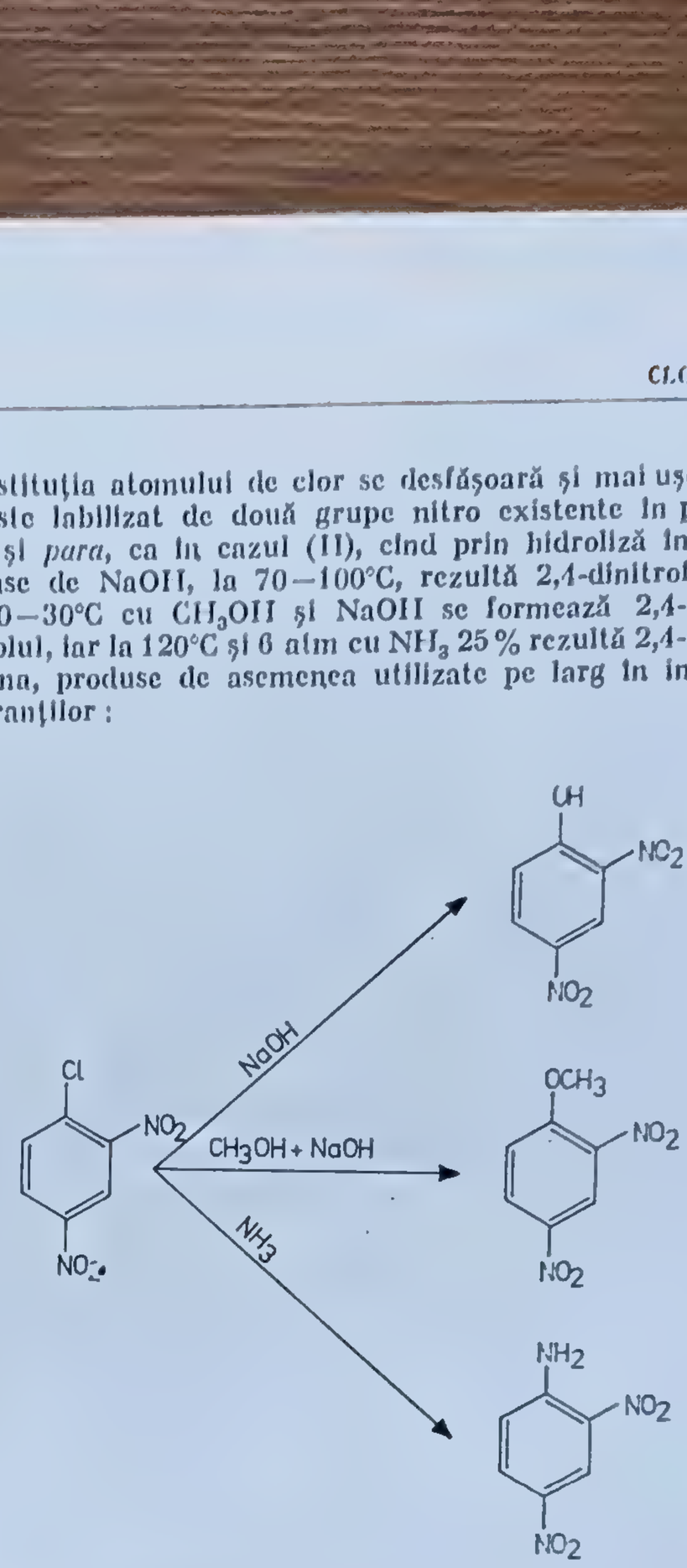
nitroanisoli (prin încălzire cu CH_3OH şi NaOH la 105—110°C şi 4—5 atm)

nitroaniline (prin încălzire cu NH_3 38% la 170—200°C şi 30—45 atm)

produse deosebit de utile în industria coloranţilor. Reacţia este o substituţie aromatică nucleofilă :



Substituţia atomului de clor se desfăşoară şi mai uşor dacă el este labilizat de două grupe nitro existente în poziţiile *orto* şi *para*, ca în cazul (II), cînd prin hidroliză în soluţii apoase de NaOH, la 70—100°C, rezultă 2,4-dinitrofenolul ; la 20—30°C cu CH_3OH şi NaOH se formează 2,4-dinitroanisolul, iar la 120°C şi 6 atm cu NH_3 25% rezultă 2,4-dinitroanilina, produse de asemenea utilizate pe larg în industria coloranţilor :



Prin reducerea lui (III) rezultă 2,5-dicloroanilina, cu acelaşi domeniu de utilizare. Produşii (I) şi (II) sînt substanţe toxice, cu acţiune asupra sîngelui, ficatului şi pielii. Compusul (II) atacă pielea cu formare de dermatită şi eczeme. În afară de aceşti produşi se mai foloseşte 1-cloro-2,4,6-trinitrobenzenul (clorura de picril), obţinută prin nitrarea clorobenzenului în condiţii energice, ori din acid picric (2,4,6-trinitrofenol) prin tratare cu clorură de tionil ; masa mol. 247,5, p.t. 83°C. Reacţionează cu apa la cald şi cu diferiţi nucleofili (alcoxizi, amine etc.). Cu 1,1-difenilhidrazină se formează o triarilhidrazină care se oxidează uşor la un radical liber stabil cristalizat, 1,1-difenil-2-picrilhidrazilul.

Bibl.: Venkataraman, K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, New York şi London, Academic Press, 1952 ; Fierz-David E., Blangey, L., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien, Springer Verlag, 1952 ; Reichel, I., *Tehnologia coloranţilor organici şi a produselor intermediare*, ed. II-a, vol. I, Timişoara, 1959, Ed. Institutului Politehnic ; Floru, L., Urseanu, F., *Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

CLOROPREN, lichid incolor, volatil, toxic, cu miros caracteristic, p.f. 59,4°C, p.t. —130°C, ρ^{20} 936 kg/m³, presiunea critică 42,6 atm, temperatura critică 261,7°C, n_D^{20} 1,4583, căldura specifică a lichidului c_p^{20} 0,314 kcal/kg·°C, căldura specifică a vaporilor C_p^{100} 0,248 kcal/kg·°C, conductibilitatea termică a lichidului λ^{20} 0,0903 kcal/m·h·°C, λ^{60} 0,0708 kcal/m·h·°C, căldura de vaporizare la 60°C 72,3 kcal/kg, căldura de polimerizare la 61,5°C 16,2 ± 0,3 kcal/mol, momentul de dipol 1,42 D, concentraţia de explozie în aer 2,5—12%, concentraţia maximă admisibilă în zona de lucru 0,05 mg/m³. C. a fost obţinut pentru prima dată în S.U.A. în 1930 de Nieuwland şi Carothers. C. adiţionează clor în

mediu de cloroform la $-10°C$, formînd în principal 1,2,4-tricloro-2-butenă și în cantități mici 2,3,4-tricloro-1-butenă :

$$2\,CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2Cl{-}CH{=}CCl{-}CH_2Cl + CH_2Cl{-}CHCl{-}CCl{=}CH_2$$

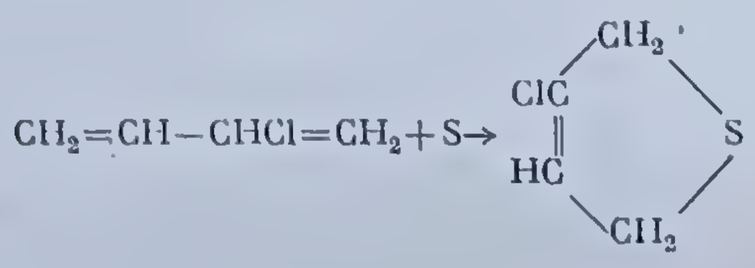
Adiția bromului în aceleași condiții decurge numai în poziția 1,4-. În prezență de $CuCl_2$ și NH_4Cl adiționează HCl, formînd 1,3-dicloro-2-butena :

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CCl{=}CH{-}CH_2Cl$$

Acidul hipocloros este adiționat în principal în poziția 1,4 iar acidul hipobromos în poziția 3,4 :

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HOBr \rightarrow CH_2Br{-}CH(OH){-}CCl{=}CH_2$$

C. interacționează ușor cu oxigenul, chiar la temperaturi scăzute, formînd polimeri peroxidici cu compoziția : $-CH_2-$ $-CCl{=}CH{-}CH_2{-}O{-}O{-}CH_2{-}CCl{=}CH{-}CH_2{-}O{-}O-$. Reacția este inițiată cu ajutorul luminii sau al peroxizilor și este inhibată de antioxidanți. Prin interacțiune cu sulful formează 3-clorotiofen, iar cu dioxidul de sulf cloroprensulfona :

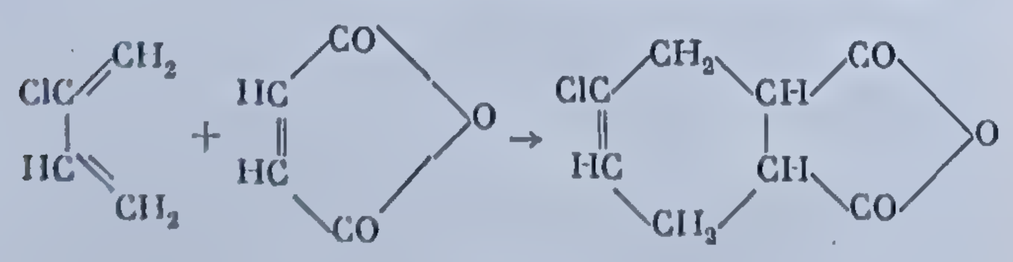


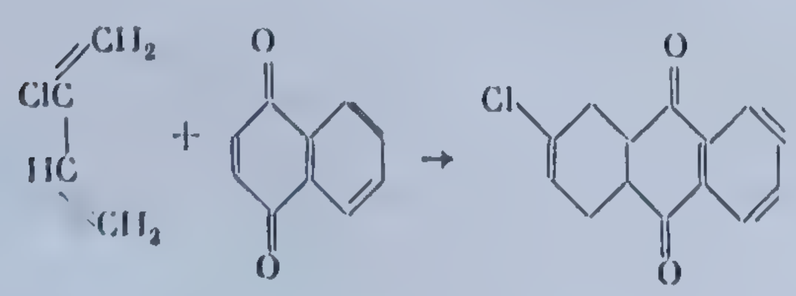
Sub acțiunea dioxidului de azot se formează un amestec de 2-cloro-1,4-dinitro-butenă-2 și 3-cloro-1,2-dinitro-butenă-3 :

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 +$$

$$+N_2O_4 \begin{cases} \rightarrow CH_2NO_2{-}CH{=}CCl{-}CH_2NO_2 \\ \rightarrow CH_2{=}CCl{-}CHNO_2{-}CH_2NO_2 \end{cases}$$

Datorită dublelor legături conjugate prezente în molecula sa, c. participă la reacții Diels-Alder cu anhidrida maleică, 1,4-naftochinona etc., dar reactivitatea în această reacție este mult mai mică decît a izoprenului și butadienei :





În prezența catalizatorilor Friedel-Crafts ($AlCl_3$, $FeCl_3$), c. reacționează cu derivații clorurați alifatici, dînd produși de adiție în poziția 1,4. Astfel, cu 1-3-dicloro-butena-2 formează 1,3,7-tricloro-octadienă-2,6 :

$$CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + CH_3{-}CCl{=}CH{-}CH_2Cl \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3{-}CH{=}CCl{-}CH_2{-}CH_2{-}CCl{=}CH{-}CH_2Cl$$

Polimerizarea în prezența inițiatorilor radicalici conduce la obținerea cauciucului policloroprenic (v. și *Cauciuc policloroprenic*). C. se poate obține prin una din următoarele metode : 1. Adiția acidului clorhidric la vinilacetilenă :

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2 + NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

2. Dehidrohalogenarea 3,4-dicloro-butenei-1 :

$$CH_2Cl{-}CHCl{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{KOH + alcool}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CCl{-}CH{=}CH_2 + KCl + H_2O$$

3. Dehidrohalogenarea termică a 2,3-diclorobutenei-1 :

$$CH_3{-}CHCl{-}CCl{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HCl$$

4. Dehidrohalogenarea și izomerizarea 2,4-diclorobutenei-2 în fază gazoasă, în prezență de KOH :

$$CH_2Cl{-}CH{=}CCl{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + HCl$$

5. Dehidroclorurarea 2,2,3-triclorobutanului în fază gazoasă, în prezență de catalizatori :

$$CH_3{-}CHCl{-}CCl_2{-}CH_3 \xrightarrow{MgCl_2/MgSO_4}$$

$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2 + 2\,HCl$$

6. Reacția clorurii de vinil cu acetilena în prezența catalizatorilor pe bază de Cu_2Cl_2 și NH_4Cl :

$$CH_2{=}CH{-}Cl + CH{\equiv}CH \rightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

Industrial c. se obține prin două procedee de bază : din acetilenă prin intermediul vinil-acetilenei și din hidrocarburile C_4 (butadienă-1,3 sau fracție butan-butene) prin intermediul 3,4-diclorobutenei-1. Sinteza c. din acetilenă necesită următoarele faze : sinteza și purificarea vinilacetilenei, sinteza c. și rectificarea acesteia. Schema tehnologică de principiu pentru sinteza c. prin acest procedeu este prezentată în figura 1. Dimerizarea acetilenei se realizează în reactorul 1 care este umplut cu soluție de clorură cuproasă și clorură de amoniu de concentrație 30—50 %. Reacția are loc la 60—80°C, timp de 16 s. Vaporii care părăsesc reactorul trec prin scruberul 2 pentru reținerea acizilor și sînt preluați apoi de o suflantă și trimiși în sistemul de condensare. În condensatorul-uscător 3 se reține apa iar în condensatorul parțial 4 se separă vinilacetilena de acetilenă, care se recirculă în reactorul 1. Vinilacetilena brută este purificată pe două coloane de rectificare (5 și 6). În prima coloană se separă produșii mai ușori, în principal acetilenă, iar în cea de a doua produșii mai grei, în principal divinilacetilenă. Vinilacetilena este apoi spălată cu apă în scruberul 7, pentru îndepărtarea acetaldehidei și trimisă în reactorul de hidroclorurare 8. În reactorul emailat 8, umplut cu soluție de clorură cuproasă și feroasă de concentrație 30 % ($pH = 1$) se introduc vinilacetilena și acidul clorhidric, la temperatura de 40—50°C. Timpul de contact este de aproximativ 5 s. Gazele de reacție care părăsesc reactorul intră în sistemul de rectificare. În coloana 9 se separă cea mai mare parte din vinilacetilenă care se recirculă în reactorul 8. Produsul din blazul coloanei 9 intră în separatorul 10 pentru îndepărtarea apei care este reintrodusă în reactorul 8. Cloroprenul brut este trecut în coloana 11 unde se separă produșii ușori care sînt recirculați în coloana 9. Produsul din blazul coloanei 11 se supune rectificării sub vid în coloana 12 unde se obține c. pur. Consumurile teoretice

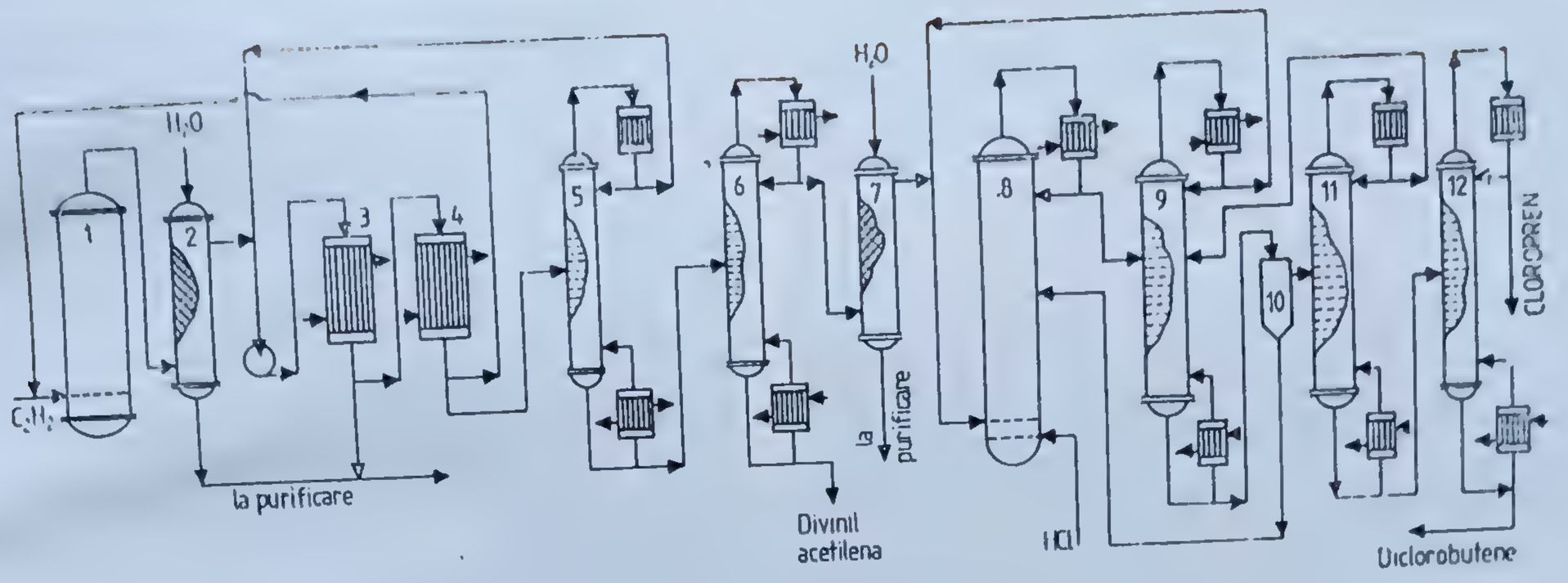


Fig. 1. Schema de principiu pentru sinteza cloroprenului din acetilenă: *1* — reactor de dimerizare; *2*, *7* — scrubere; *3* — condensator uscător; *4* — condensator; *5*, *6*, *9*, *11*, *12* — coloane de rectificare; *8* — reactor de hidroclorurare; *10* — separator de faze.

de materii prime pe tona de c. sînt de 588 kg acetilenă şi 412 kg acid clorhidric. Sinteza c. din butadienă-1,3 necesită următoarele faze: clorurarea butadienei în fază gazoasă, izomerizarea diclorobutenelor, dehidroclorurarea în fază lichidă a 3,4-diclorobutenei-1 şi rectificarea c. Schema de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 2. Clorul uscat şi lipsit de oxigen este amestecat cu butadiena în amestecătorul 1 şi trecut în reactorul de clorurare 2. Reacţia are loc la 300°C în exces de butadienă pentru a micşora formarea produşilor secundari. Amestecul de reacţie care conţine în principal 1,4-diclorobutenă-2, 3,4-diclorobutenă-1 şi butadienă nereacţionată este răcit şi trimis în coloana 3 în care se separă butadiena nereacţionată şi acidul clorhidric. Butadiena-1,3 este separată de acidul clorhidric în scruberul 4, uscată în uscătorul 5 şi recirculată la clorurare. Amestecul din blazul coloanei 3, care conţine 3,4-diclorobutenă-1, *cis*- şi *trans*-1,4-diclorobutenă-2 intră în coloana de izomerizare 6, umplută cu catalizator pe bază de cupru. În prezenţa acestui catalizator, 1,4-diclorobutena-2 izomerizează la 3,4-diclorobutenă-1, care este separată apoi în coloana de distilare 7.

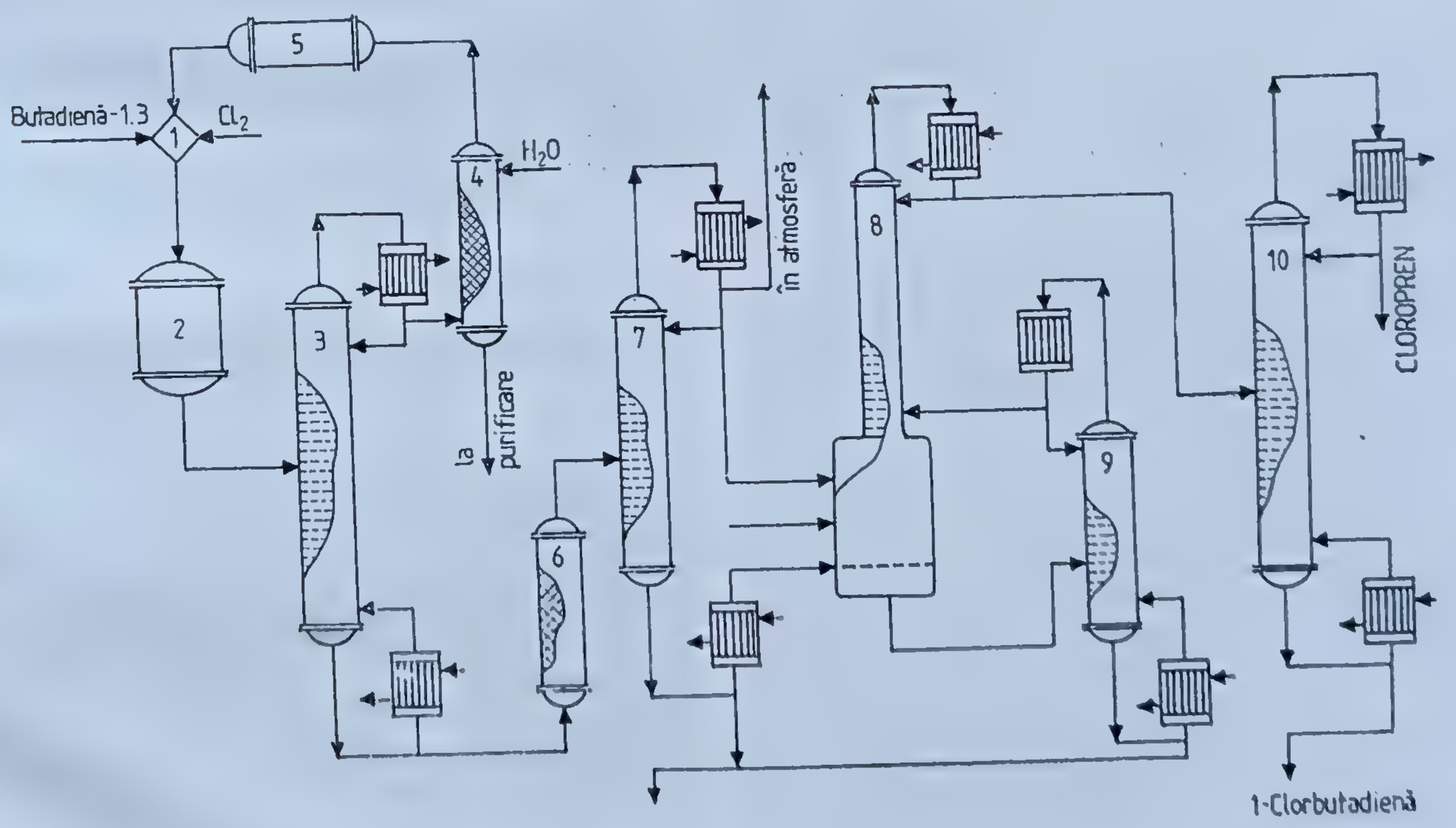


Fig. 2. Schema de principiu pentru sinteza cloroprenului din butadienă-1,3: *1* — amestecător; *2* — reactor; *3* — coloană de separare; *4* — scruber; *5* — uscător; *6* — coloană pentru izomerizare; *7* — coloană pentru separarea 3,4-diclorobutenei-1; *8* — coloană de dehidroclorurare; *9* — coloană de recuperare; *10* — coloană pentru rectificarea clorurii de vinil.

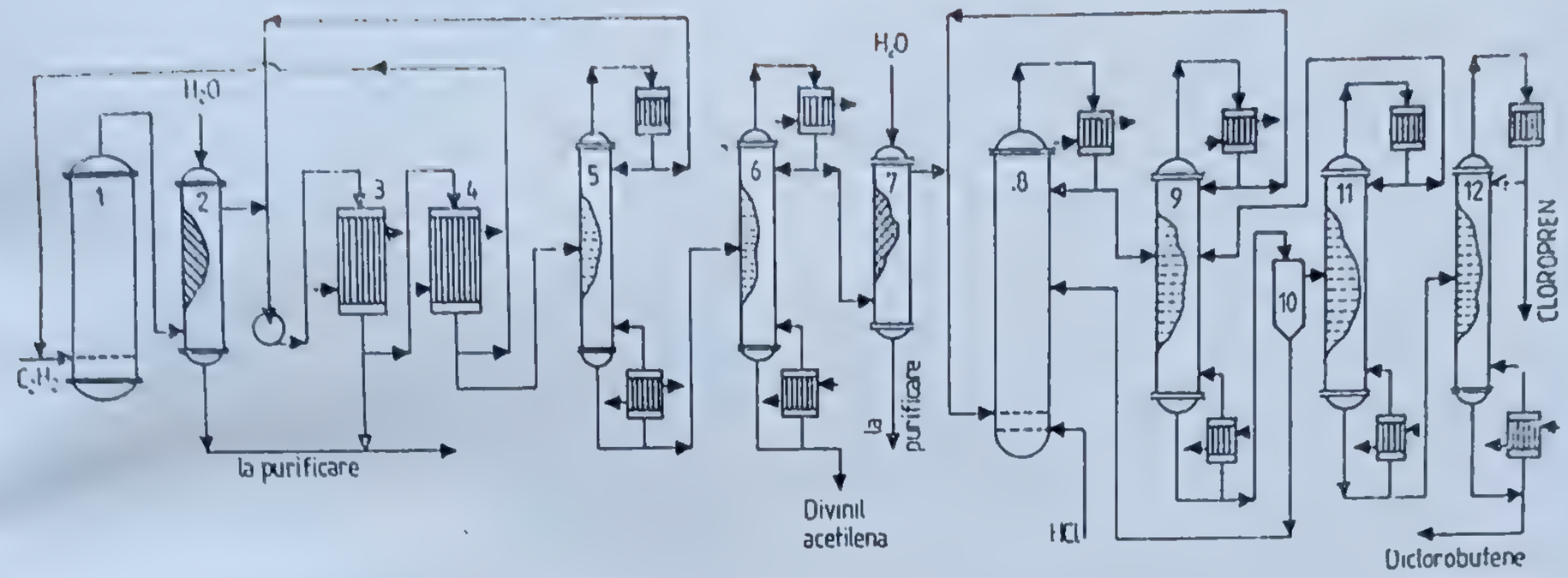


Fig. 1. Schema de principiu pentru sinteza cloroprenului din acetilenă:
1 — reactor de dimerizare; *2*, *7* — scrubere; *3* — condensator uscător; *4* — condensator; *5*, *6*, *9*, *11*, *12* — coloane de rectificare; *8* — reactor de hidroclorurare; *10* — separator de faze.

de materii prime pe tona de c. sînt de 588 kg acetilenă şi 412 kg acid clorhidric. Sinteza c. din butadienă-1,3 necesită următoarele faze: clorurarea butadienei în fază gazoasă, izomerizarea diclorobutenelor, dehidroclorurarea în fază lichidă a 3,4-diclorobutenei-1 şi rectificarea c. Schema de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 2. Clorul uscat şi lipsit de oxigen este amestecat cu butadiena în amestecătorul 1 şi trecut în reactorul de clorurare 2. Reacţia are loc la 300°C în exces de butadienă pentru a micşora formarea produşilor secundari. Amestecul de reacţie care conţine în principal 1,4-diclorobutenă-2, 3,4-diclorobutenă-1 şi butadienă nereacţionată este răcit şi trimis în coloana 3 în care se separă butadiena nereacţionată şi acidul clorhidric. Butadiena-1,3 este separată de acidul clorhidric în scruberul 4, uscată în uscătorul 5 şi recirculată la clorurare. Amestecul din blazul coloanei 3, care conţine 3,4-diclorobutenă-1, *cis*- şi *trans*-1,4-diclorobutenă-2 intră în coloana de izomerizare 6, umplută cu catalizator pe bază de cupru. În prezenţa acestui catalizator, 1,4-diclorobutena-2 izomerizează la 3,4-diclorobutenă-1, care este separată apoi în coloana de distilare 7.

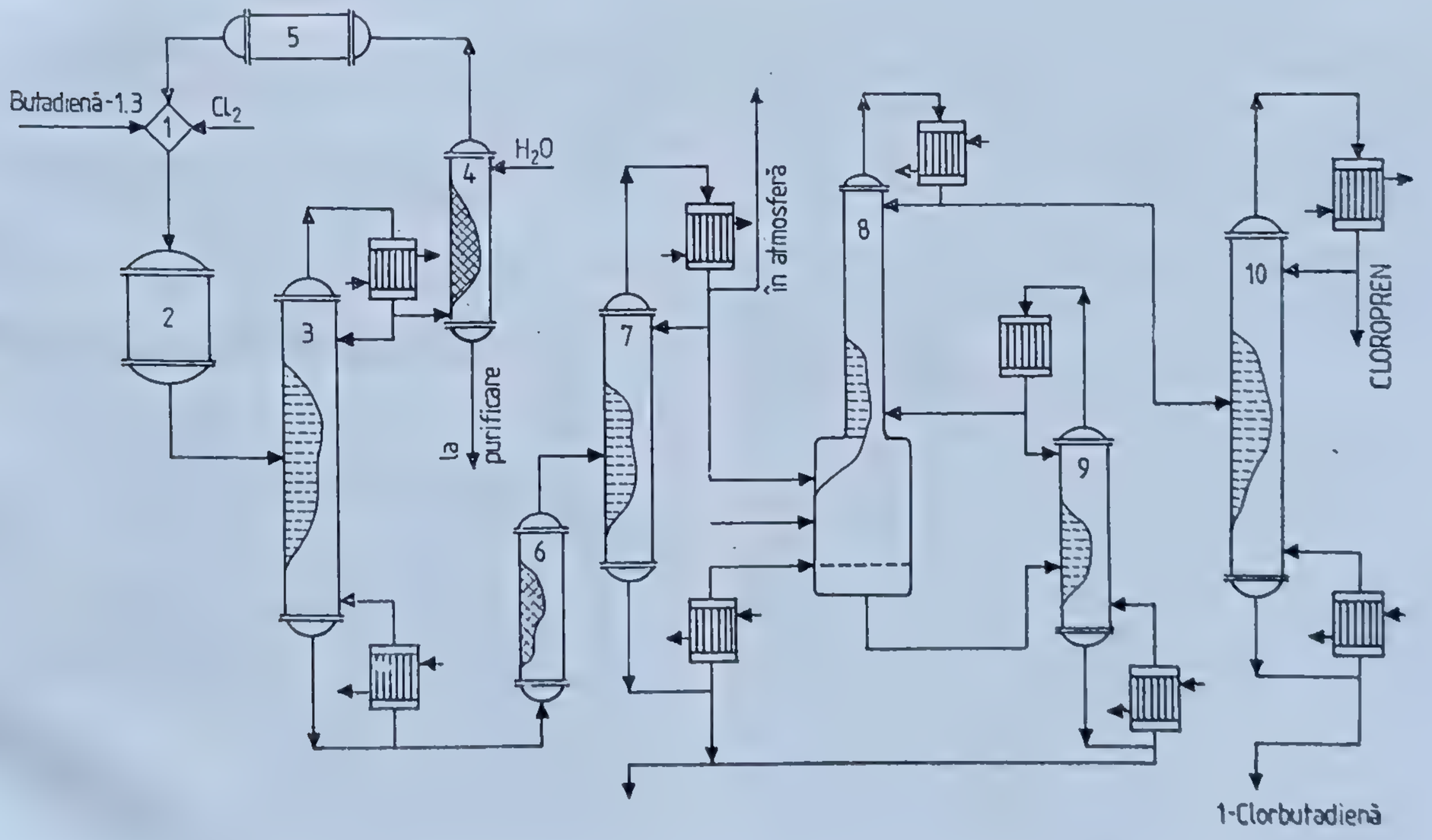


Fig. 2. Schema de principiu pentru sinteza cloroprenului din butadienă-1,3:
1 — amestecător; *2* — reactor; *3* — coloană de separare; *4* — scruber; *5* — uscător; *6* — coloană pentru izomerizare; *7* — coloană pentru separarea 3,4-diclorobutenei-1; *8* — coloană de dehidroclorurare; *9* — coloană de recuperare; *10* — coloană pentru rectificarea clorurii de vinil.

Din vîrful coloanei 3,4-dilocrobutena-1 este trimisă la dehidroclorurare în coloana 8. Dehidroclorurarea are loc în prezență de soluție apoasă de hidroxid de sodiu care se ia în mic exces față de cel teoretic necesar. C. brut obținut în coloana 8 este rectificat în coloana 10, obținîndu-se ca produs de vîrf c. pur iar la blaz 1-clorobutadienă-1,3. Produsul din blazul coloanei 8 este trimis în coloana de recuperare 9 în care se separă 3,4-diclorobutena-1 nereacționată care se recirculă. Soluția apoasă de hidroxid de sodiu și clorură de sodiu din blazul coloanei 9 este trimisă la separare. C. este utilizat la fabricarea cauciucului policloroprenic, care prezintă rezistență ridicată la uleiuri și hidrocarburi.

CLOROSULFONARE, metodă prin care se introduce una sau mai multe grupe sulfoclorură ($-SO_2Cl$) într-un compus aromatic carbo- sau heterociclic. Agentul de c. este acidul clorosulfonic ($ClSO_3H$). Reacția se desfășoară probabil în două etape, după schema :

$$ArH + ClSO_3H \rightarrow ArSO_2OH + HCl$$

$$ArSO_2OH + ClSO_3H \rightleftharpoons ArSO_2Cl + H_2SO_4,$$

în prima etapă avînd loc sulfonarea substratului aromatic, iar în etapa a doua transformarea în sulfoclorură printr-un proces lent de echilibru. Acidul sulfuric rezultat ca produs secundar are un efect inhibant al reacției de c., efect care se compensează prin utilizarea unui exces mare de agent de c. Cantitatea necesară de acid clorosulfonic poate fi redusă prin adăugare de pentaclorură de fosfor, trioxid de sulf sau clorură de tionil. Ca produși secundari se pot forma sulfone (pînă la 7% la c. benzenului și pînă la 35% la clorobenzen), prin reacțiile :

$$ArSO_2OH + ArH \rightarrow ArSO_2Ar + H_2O$$

$$H_2O + ClSO_3H \rightarrow HCl + H_2SO_4$$

$$ArSO_2C + ArH \rightarrow ArSO_2Ar + HCl$$

în care acidul clorosulfonic acționează ca agent de condensare. Reacția de c. se realizează practic prin adăugarea substratului peste agentul de c., la temperaturi de 25—30°C; în această fază are loc degajarea masivă de acid clorhidric. Reacția se continuă apoi la temperaturi de cca 60—80°C. În general, această a doua etapă este exotermă și temperatura trebuie controlată cu grijă. După terminarea reacției, excesul de acid clorosulfonic se descompune cu apă sau gheață, iar sulfoclorura se separă sub formă lichidă ori, dacă este solidă, cristalele de sulfoclorură precipitată se filtrează. Pentru mărirea randamentului reacției de c. se recomandă adăugarea de tetraclorură de carbon sau de clorură de alchil, care pot participa direct în reacție după ecuațiile :

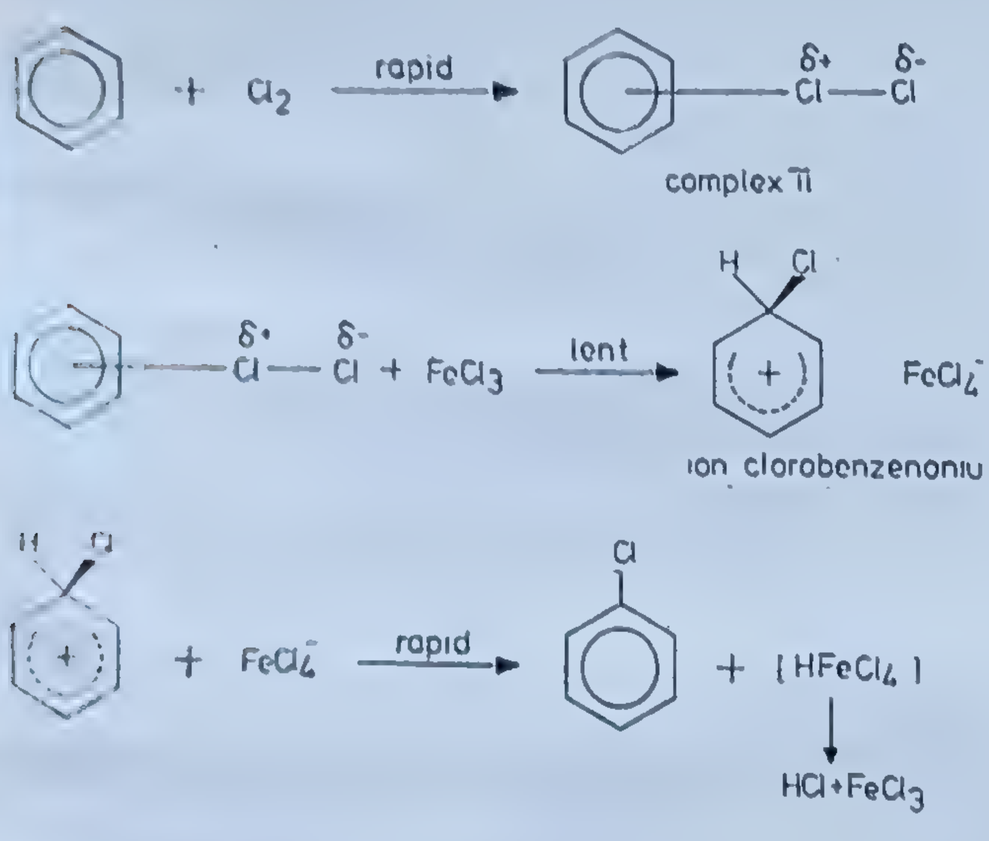
$$ArH + ClSO_3H + CCl_4 \rightarrow ArSO_2Cl + COCl_2 + 2\,HCl$$

$$ArH + H_2SO_4 + CCl_4 \rightarrow ArSO_2Cl + 2\,COCl_2 + 3\,HCl$$

În cazul compușilor aromatici mai reactivi, ca anisolul, care pot da produși de bisclorosulfonare, se lucrează la temperaturi mai scăzute (în jur de 0°C) și cu un exces redus de acid clorosulfonic. În general, fenolii și aminele aromatice se pretează la c., fără a fi atacată grupa funcțională. Arilsulfoclorurile sînt substanțe solide sau lichide distilabile, cu miros caracteristic, neplăcut și foarte iritant la termenii inferiori, insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Spre deosebire de clorurile acizilor carboxilici, sulfoclorurile hidrolizează relativ greu la rece. Hidroliza se realizează prin fierbere cu apă sau prin tratare cu soluții apoase alcaline. Sulfoclorurile formate prin reacția de c. a substraturilor aromatice sînt intermediari importanți pentru sinteza de acizi sulfonici aromatici și mai ales de derivați ai acestora —sulfonamide, esteri sulfonici, acizi sulfinici etc. Reacția de c. se utilizează în chimia analitică a compușilor aromatici, în industria coloranților și în cea farmaceutică (sulfamide).

CLORURARE, proces de introducere a unuia sau mai multor atomi de clor în compuși organici, prin substituția unuia sau mai multor atomi de hidrogen sau prin adiția la substraturi cu legături multiple. Principalul agent de c. este *clorul*. C. alcanilor cu clor elementar este un proces care decurge prin mecanism homolitic înlănțuit. Reacția este puternic exotermă, cu o căldură de reacție de cca 23—27 kcal/mol. C. alcanilor se poate efectua fie în fază de vapori, fie în fază lichidă, în prezența luminii sau a căldurii. Pentru moderarea reacției se lucrează fie cu exces de hidrocarbură, fie utilizînd diluanți inerți lichizi sau gazoși. Prin c. alcanilor se formează toți izomerii monoclorurați posibili, fără a se produce însă modificări ale scheletului de atomi de carbon. Viteza de substituție a atomilor de hidrogen crește în ordinea : primar<secundar<terțiar, însă o dată cu creșterea temperaturii vitezele se nivelează. Raportul vitezelor relative ale reacției de c. a alcanilor în fază de vapori la 300°C la $C_{prim} : C_{sec} : C_{terț}$ este 1,00 : 3,25 : 4,43. Temperaturi de reacție prea ridicate sau timpi prelungiți provoacă piroliza produșilor. La c. în fază de vapori, creșterea presiunii favorizează viteza de substituție la carbonul primar. Metanul se clorurează termic, procesul putînd fi condus astfel încît să se formeze toți cei patru produși de substituție posibili. Etanul se poate clorura termic sau fotochimic. Utilizarea ca inițiator a tetraetilplumbului permite efectuarea reacției la temperaturi relativ scăzute. Propanul și parafinele superioare se clorurează fotochimic. Clorocarburile se obțin trecînd reactanții printr-o baie de săruri topite (amestec de cloruri de sodiu, calciu sau magneziu) la temperaturi variind între 250 și 500°C. Principalii produși de reacție sînt tetraclorura de carbon, hexacloroetanul și tetracloroetena. Alchenele adiționează în general ușor clor. Totuși, la temperaturi ridicate, în fază gazoasă, se produce substituția în poziția alilică. Clorura de alil se obține prin c. propenei la cca 500—600°C. Reactivitatea atomilor de hidrogen din poziția alilică este deosebit de mare. Raportul substituție/adiție este favorizat de excesul de hidrocarbură și de creșterea temperaturii. De asemenea, concentrații mici de oxigen favorizează c. prin substituție a alchenelor. Substituția hidrogenului din poziția alilică cu clor decurge printr-un mecanism homolitic înlănțuit. Ca produs secundar poate rezulta și derivatul diclorurat vicinal format prin adiția homolitică la dubla legătură a alchenei. Prin adiția clorului la alchene se obțin compuși diclorurați vicinali, mulți dintre aceștia avînd aplicații industriale importante. Adiția clorului la etenă, cu formare de 1,2-dicloroetan, este catalizată de clorura ferică. 1,2-Dicloropropanul se prepară în fază lichidă prin adiția clorului la propenă în prezență de fier. Adiția clorului la alchene se efectuează de obicei în solvenți nepolari (tetraclorură de carbon, diclorometan, sulfură de carbon), inerți față de clor, și are loc practic instantaneu. Cînd reacția se efectuează în solvenți care conțin urme de umiditate, adiția se desfășoară după un mecanism ionic electrofil. În solvenți anhidri, adiția la întunerec se face foarte lent, după o lungă perioadă de inducție. La lumină reacția are loc rapid prin mecanism homolitic înlănțuit. Dizolvanții polari protici (apă, alcooli) nu pot fi utilizați deoarece participă la reacție. Adiția clorului la acetilenă, în condiții controlate, conduce la 1,2-dicloroetenă sau 1,1,2,2-tetracloroetan. C. hidrocarburilor aromatice se poate realiza atît în nucleu cît și în catena laterală. Procesul se efectuează în fază lichidă sau în fază de vapori. În prezența luminii și în absența urmelor de fier sau clorură ferică se produce exclusiv c. în catena laterală. Procesul este o reacție de substituție homolitică înlănțuită, similar procesului de c. a alcanilor. Toluenul formează în acest mod clorură de benzil, clorură de benziliden și triclorofenilmetan. Reacția se desfășoară în fază de vapori, la cca 130°C, în lumină UV. La temperaturi de 300—400°C nu mai este necesară lumină. C. în catena laterală a hidrocarburilor

aromatice este favorizată de temperaturi ridicate. Raportul dintre produşii de c. rezultaţi este dependent de raportul molar substrat/clor. În condiţii similare se clorurează şi xilenii: *meta*- şi *para*-xilenii pot forma hexacloroderivaţi, pe cînd *orto*-xilenul nu permite substituţia a 6 atomi de clor. Alchilbenzenii superiori se clorurează în catena laterală la temperaturi ridicate, preferenţial în poziţia α. Datorită temperaturilor ridicate, reacţia este însă însoţită de dehidroclorurări, generînd duble legături reactive şi formarea de produşi macromoleculari. Substituţia clorului în nucleul hidrocarburilor aromatice se face în prezenţa clorurilor de fier ori aluminiu, sau a iodului, la temperaturi relativ scăzute (cca 30°C), şi în absenţa luminii, pentru a nu se produce substituţia în catena laterală. Temperaturile mai ridicate favorizează formarea de derivaţi di- şi policloruraţi. Substituţia clorului în nucleul benzenic este o reacţie de substituţie electrofilă, care implică formarea intermediară a unui ion de benzenoniu (complex σ), aceasta fiind etapa lentă determinantă de viteză. Reacţia de substituţie electrofilă a benzenului cu clor prezintă o cinetică de ordinul III, $v = k_3[C_6H_6][Cl_2][FeCl_3]$. Reactantul electrofil, Cl^+, nu apare liber în sistem. În prima etapă, benzenul reacţionează cu molecula de clor, formînd un complex nestabil de transfer de sarcină (complex π), în care se polarizează legătura din molecula clorului. Rolul catalizatorului $FeCl_3$, este de a accepta ionul clorură, Cl^-, rezultînd astfel ionul clorobenzenoniu, care în etapa următoare cedează un proton acceptat de anionul $FeCl_4^-$:



C. benzenului printr-un procedeu continuu conduce la o proporţie mai ridicată de produşi policloruraţi decît procedeele discontinue. C. benzenului în nucleu se poate realiza şi în fază de vapori la 400—500°C în absenţa catalizatorilor, cu formare de produşi policloruraţi în care predomină *meta*-diclorobenzenul şi 1,3,5-triclorobenzenul. C. derivaţilor substituiţi ai benzenului decurge după regulile de orientare a substituţiei electrofile aromatice. Naftalina se poate clorura pînă la octaclоronaftalină, folosind hexaclorobutadienă ca solvent inert. Adiţia clorului la nucleul aromatic se produce în condiţii de reacţie homolitică, la lumină sau în prezenţa promotorilor obişnuiţi ai reacţiilor radicalice — peroxidul de benzoil şi azobisizobutironitril. Adiţia clorului la benzen este foarte importantă pentru prepararea lindanului, un insecticid mult utilizat. Reacţia are loc la 50°C, în prezenţă de lumină, pînă la o conversie de 10%, rezultînd un amestec de diastereoizomeri ai hexaclorociclohexanului, cel mai activ ca insecticid fiind izomerul cu structura *(eeeaaa)*. Prezenţa unei grupe funcţionale pe molecula substratului poate produce efecte de orientare stricte, chiar în sistemele alifatice. Funcţiunile carbonil şi carboxil orientează c. în poziţia α. Prezenţa unui atom de clor în moleculă îngreunează substituţia în poziţia geminală. C. alcoolilor este însoţită de dehidrogenări conducînd la compuşi carbonilici cloruraţi. Prin tratarea etanolului cu clor în exces, în prezenţa apei, se obţine hidratul de cloral, după ecuaţia globală:

$$C_2H_5OH + 4\,Cl_2 + H_2O \rightarrow CCl_3CH(OH)_2 + 5\,HCl$$

Agenţi de c.

Acid clorhidric. Acest agent de c. se foloseşte în prezenţa unui agent oxidant pentru a realiza substituţia cu clor a unui atom de hidrogen dintr-un sistem saturat. Prin reacţia cu acid clorhidric, în prezenţă de oxigen sau dioxid de mangan, se realizează substituţia cu clor în seria alifatică şi în catena laterală a hidrocarburilor aromatice. Procedeul prezintă numeroase avantaje tehnologice şi asigură un randament ridicat raportat la clor.

Acid hipocloros şi hipocloriţi. Acidul hipocloros în mediu bazic reprezintă un agent eficient de c. prin reacţii de substituţie. Hipocloriţii alcalini sînt foarte reactivi în c. nitroparafinelor. Clorul atacă atomul de carbon de care este legată grupa nitro. În funcţie de raportul molar se pot obţine mono- di- sau tricloroderivaţi. În acest proces este important să se menţină *p*H-ul între 12 şi 14. În acest mod se prepară cloropicrina cu randament practic cantitativ. Hipocloriţii alcalini se utilizează de asemenea la c. hidroxi- sau metoxibifenililor.

Clorură de sulfuril. Alcanii se clorurează cu clorură de sulfuril, în mod asemănător reacţiei cu clorul elementar. Avantajul este că nu se degajă cantităţi mari de căldură, deoarece căldura de reacţie eliminată în etapa de c. este absorbită pentru disocierea SO_2Cl_2 în SO_2 şi Cl_2. Reacţia se desfăşoară la temperaturi relativ ridicate (350°C), fiind promotată de lumină, cloruri metalice, cărbune activ şi peroxizi. C. cu clorură de sulfuril poate fi uşor controlată şi condusă pînă la etapa de mono- sau diclorurare. Orientarea substituţiei este în general inversată faţă de c. cu clor elementar. Acizii carboxilici formează prin c. cu sistemul SO_2Cl_2-peroxid doar 10% izomer α-clorurat şi 90% izomeri β- şi γ-cloruraţi. În funcţie de catalizator, c. hidrocarburilor arematice cu clorură de sulfuril se face în nucleu (în prezenţă de cloruri metalice) sau în catena laterală (în prezenţă de peroxizi sau cloruri de fosfor). Sulful accelerează ambele tipuri de substituţie.

N-Clorosuccinimida este un agent de c. cu selectivitate ridicată, utilizat în special pentru substituţii în poziţie alilică. În acelaşi scop se poate utiliza şi *N-cloroacetamida* foarte reactivă la c. în poziţie alilică. Reacţia se desfăşoară printr-un mecanism homolitic înlănţuit.

La noi în ţară se fabrică o gamă largă de produse clorurate la Combinatele chimice de la Borzeşti, Rm. Vîlcea şi Giurgiu, prin clorurarea fracţiilor C_1—C_3. Astfel se fabrică întreaga serie de derivaţi cloruraţi ai metanului. Cloroformul şi tetraclorura de carbon se valorifică printre altele şi prin conversia la teflon într-o instalaţie industrială recent dată în folosinţă. Alţi produşi cloruraţi fabricaţi la noi în ţară la tonaje mari sînt dicloroetanul, folosit la fabricarea clorurii de vinil, tricloroetilena — utilizată ca solvent —, cloralul şi clorura de alil, utilizate ca materii prime în diverse fabricaţii, parafina clorurată, folosită ca anticongelant pentru uleiurile minerale şi în industria hîrtiei.

CLORURĂ DE AMONIU, NH_4Cl, masa mol. 53,5. Cristalizează în reţele cubice de tipul CsCl, care la 184,3°C se transformă reversibil în reţea de tip NaCl; albă, incoloră, higroscopică, *d* 1,527, la 340°C sublimează uşor fără a se topi, p.f. 520°C. Încălzită în prezenţa vaporilor de apă, se disociază în amoniac şi acid clorhidric:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl;\ \Delta H = 177\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Solubilă în apă, soluția apoasă saturată conține, la 0°C, 23,0 % NH_4Cl, la 100°C, 43,6 % NH_4Cl și, la 114,8°C (temperatura de fierbere), 46,5 % NH_4Cl. Din cauza hidrolizei înaintate, soluția de **c. de a.** are caracter acid :

$$NH_4Cl + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + HCl;\ K = 65 \cdot 10^{-4}\ \ (15°C)$$

La cald, reacționează cu oxizii unor metale, cînd în urma disocierii termice rezultă acid clorhidric. De exemplu :

$$CuO + 2\,HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$$

Pe această reacție se bazează decaparea metalelor. Se găsește în natură în regiunile vulcanice. **C. de a.** se întrebuințează la curățirea metalelor în vederea lipirii sau a acoperirii lor prin zincare, cositorire etc., la fabricarea elementelor galvanice, în ind. textilă (mordanț), la prepararea luminărilor fumigene și altele. În amestec cu săruri de potasiu poate fi întrebuințată ca îngrășământ pentru anumite culturi, dar limitat din cauza acțiunii nefavorabile a clorului, mai ales prin introducerea repetată în sol.

Metode de fabricare.

În principal, **c. de a.** se obține prin neutralizarea acidului clorhidric gazos cu amoniac, ca produs secundar la fabricarea sodei, sau din alte săruri de amoniu prin reacții de dublă descompunere.

Sinteza directă din acid clorhidric gazos și amoniac este cea mai simplă metodă de fabricare a **c. de a.** și se bazează pe reacția :

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl;\ \Delta H = -314{,}75\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Deoarece, practic, simpla amestecare a componentelor în stare gazoasă nu dă rezultate bune din cauza obținerii **c. de a.** sub formă de ceață, iar neutralizarea cu amoniac a unei soluții de acid clorhidric sau invers, ar necesita, ulterior, o evaporare a soluției, reacția dintre NH_3 și HCl trebuie realizată într-o soluție în care să nu se dizolve **c. de a.** formată. În acest scop se utilizează o soluție saturată de **c. de a.** în care se dizolvă, la 90°C, 3,19 % NH_3 și 8,2 % HCl. Practic, se absoarbe acid clorhidric gazos, după ieșirea din soba de sinteză, prin barbotare într-o soluție de **c. de a.** saturată (ce conține o cantitate mică de amoniac liber) într-o coloană cu cinci clopote de barbotare. Soluția de **c. de a.** care iese din aparatul de absorbție, saturată cu acid clorhidric gazos, se trece într-un vas de reacție construit din lemn și căptușit cu bachelită, în care se neutralizează cu amoniac gazos, pînă la un conținut de amoniac liber de cca 3 g/l. Suspensia de cristale de **c. de a.** în soluție de **c. de a.** se scurge în vasul de decantare și se separă într-o centrifugă de crom-nichel. Soluția mumă de **c. de a.** se reintroduce în circuitul de fabricație. Pentru sinteza unei tone de **c. de a.** se consumă 0,43 t amoniac, 0,75 t clor și 240 m^3 hidrogen.

Obținerea **c. de a.** *ca produs secundar al procedeului amoniacal de sinteză a sodei.* La fabricarea sodei (Na_2CO_3) din clorură de sodiu, prin procedeul amoniacal, în prima etapă rezultă **c. de a.** ca produs secundar alături de $NaHCO_3$

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Din soluția rămasă după filtrarea $NaHCO_3$ se separă **c. de a.** pe diferite căi. Metoda cea mai utilizată tratează soluția filtrată cu clorură de sodiu solidă, la 30...40 °C, cu amoniac și cu dioxid de carbon. Prin răcire la 5...7°C se separă cristale de **c. de a.**, iar soluția mamă se trimite din nou la fabricarea sodei.

Sinteza prin dubla descompunere a clorurilor cu săruri de amoniu. Metodele industriale se bazează pe reacțiile :

$$(NH_4)_2SO_4 + 2\,NaCl = 2\,NH_4Cl + Na_2SO_4$$

$$NH_4NO_3 + KCl = NH_4Cl + KNO_3$$

$$(NH_4)_2SO_4 + CaCl_2 = 2\,NH_4Cl + CaSO_4$$

În toate cazurile **c. de a.** formată rămîne în soluție, iar celelalte săruri se separă sub formă de cristale. După îndepărtarea prin răcire sau evaporare se izolează și **c. de a.** cristalizată. Sin. *Tipirig.*

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 2. Ed. Tehnică, București, 1972.

CLORURĂ DE SODIU, NaCl, masa mol. 58,45. Cristalizează în rețea ionică de tip cub cu fețe centrate, în care fiecare ion de Cl^- este înconjurat la distanță egală de șase ioni de Na^+ și invers (fig. 1), rezultînd o coordinare Na : Cl = = 6 : 6, ionii de Na^+ și de Cl^- ocupînd alternativ nodurile rețelei cristaline. Are *d* 2,1—2,6, p.t. 804°C, p.f. 1440°C, luciul sticlos, duritate 2, casanță, clivaj perfect după suprafața de cub. Conductibilitatea electrică este foarte slabă, pe cînd conductibilitatea termică este foarte mare. Cristalele de sare pură sînt transparente, incolore sau de culoare albă. Deseori însă, apare colorată din cauza impurităților : cenușie (datorită particulelor de argilă), galbenă (datorită hidroxizilor de fier), roșie (datorită oxidului de fier anhidru), brună sau neagră (substanțe organice care dispar prin încălzire), albastră (datorită radiațiilor emise de radioizotopii naturali ai impurităților de potasiu și rubidiu). Sarea pură este foarte puțin

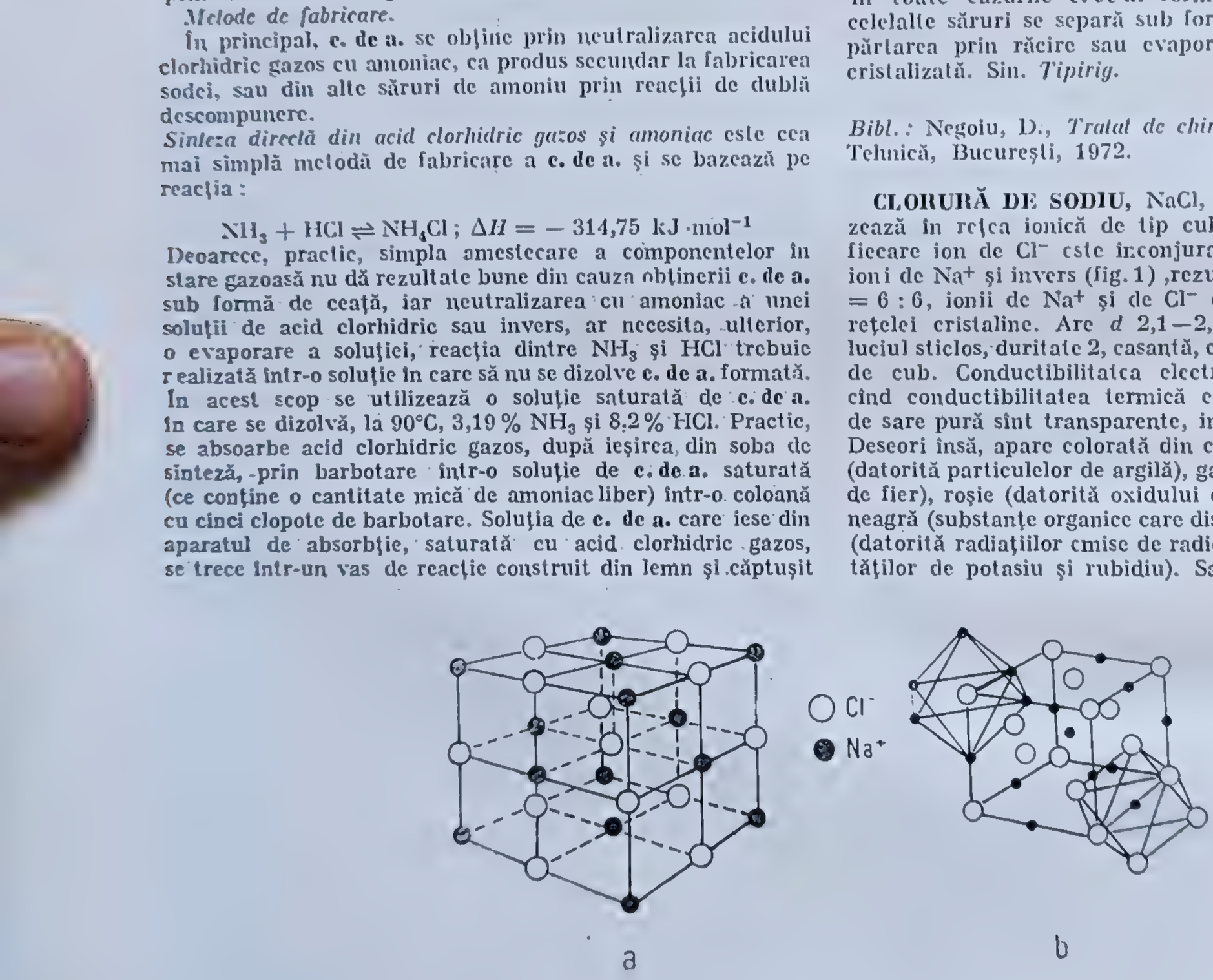


Fig. 1. Rețeaua clorurii de sodiu (*a*) și modelul rețelei (*b*), care arată coordinarea octaedrică a ionilor componenți.

higroscopică ; higroscopicitatea ei se mărește în prezența impurităților (de exemplu, a clorurii de magneziu). Are gust sărat, se dizolvă ușor în apă, pînă la 35 %, la temperatura camerei, solubilitatea ei variind foarte puțin cu temperatura ; sub +0,15°C cristalizează ca monohidrat, iar deasupra acestei temperaturi este anhidră. Compoziția chimică : 30,4 % Na și 60,6 % Cl. Se recunoaște ușor după duritatea mică, clivajul perfect, solubilitatea în apă și gustul sărat al soluției. Încălzită se topește, decrepită și colorează flacăra

în gălbui. Conține impurități în general mecanice, cum sînt : picături de apă, bule de gaze, incluziuni de substanțe argiloase sau organice, gips, KCl, $MgCl_2$ etc. C. de s. este cea mai

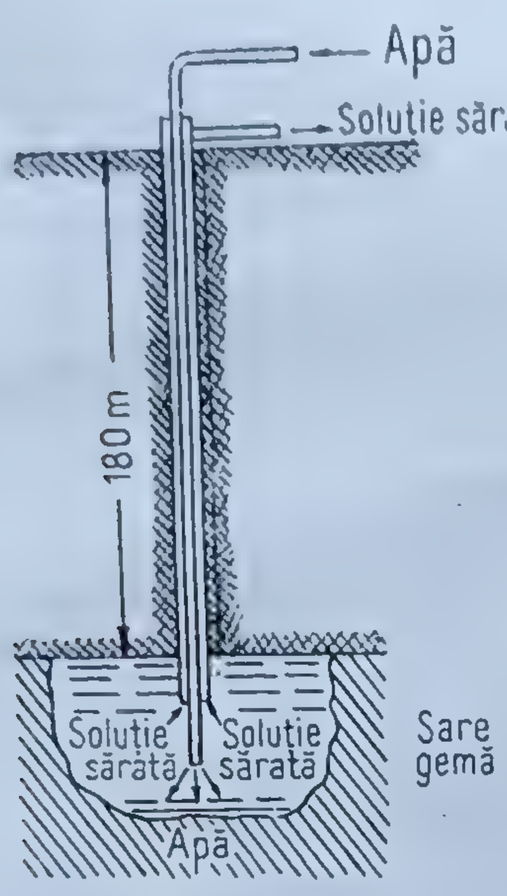


Fig. 2. Secțiune printr-o sondă (saleduct) pentru soluție sărată.

răspîndită combinație a sodiului în natură și se întîlnește ca rocă sedimentară, în zăcămintele formate în perioadele geologice, sub formă de mase compacte sau dizolvată în lacuri, mări și izvoare în decursul proceselor exogene. Sarea sedimentară se prezintă sub forma unor cruste sau strate cristalin-granulare, afînate sau compacte, depuse pe fundul bazinelor și sub forma unor druze de cristale uneori foarte mari. În țara noastră cele mai importante zăcăminte se găsesc la : Ocna Sibiului, Ocna Dej, Praid, Cacica, Tg. Ocna, Slănic (Prahova), Ocnele Mari, Ocna Șugatag etc. Depozite masive de sare se întîlnesc în U.R.S.S., Germania, Franța, R.P. Polonă, India etc. Întrebuințările **c. de s.** sînt foarte variate. Ea constituie unul din cele mai importante condimente, fiind mult întrebuințată în consumul alimentar, la păstrarea și conservarea alimentelor, pentru hrana animalelor. În ind. chimică este utilizată la fabricarea clorului, acidului clorhidric, carbonatului și hidroxidului de sodiu, sulfatului și silicatului de sodiu și a altor săruri. Din ea se obține sodiu metalic, utilizat ca reducător în metalurgie, la fabricarea aliajelor antifricțiune, în electrotehnică pentru fabricarea lămpilor cu vapori de sodiu cu putere mare de iluminare, la fabricarea conductorilor electrici constituiți din fire de sodiu cu înveliș de cupru etc. C. de s. se utilizează în ind. lacurilor și vopselelor, săpunurilor, coloranților, pielăriei, textilă, grăsimilor, uleiurilor, tutunului, hîrtiei, maselor plastice, în procesele de oxidare cloruranță, în medicină (ser fiziologic, balneologie) etc. Cristalele transparente se folosesc în optică la confecționarea prismelor pentru IR, UV, la confecționarea de spectroscoape, spectrografe etc. Producția mondială de **c. de s.** este de cca 70 milioane pe an, principalele surse de materie primă fiind depozitele naturale de **c. de s.**, apele oceanelor, mărilor și lacurilor sărate, soluțiile izvoarelor saline și ale apelor subterane, depozitele de pe craterele și crăpăturile vulcanilor.

Metode de extracție. Metodele de extracție a **c. de s.** depind de tipul și caracterul surselor și se împart în : extracția sării gemc, a sărurilor depuse din lacuri sărate, din apa mărilor și din izvoarele sărate.

Extracția sării gemc din masivele mari se face prin lucrări miniere subterane (saline) sau prin saleducte (fig. 2).

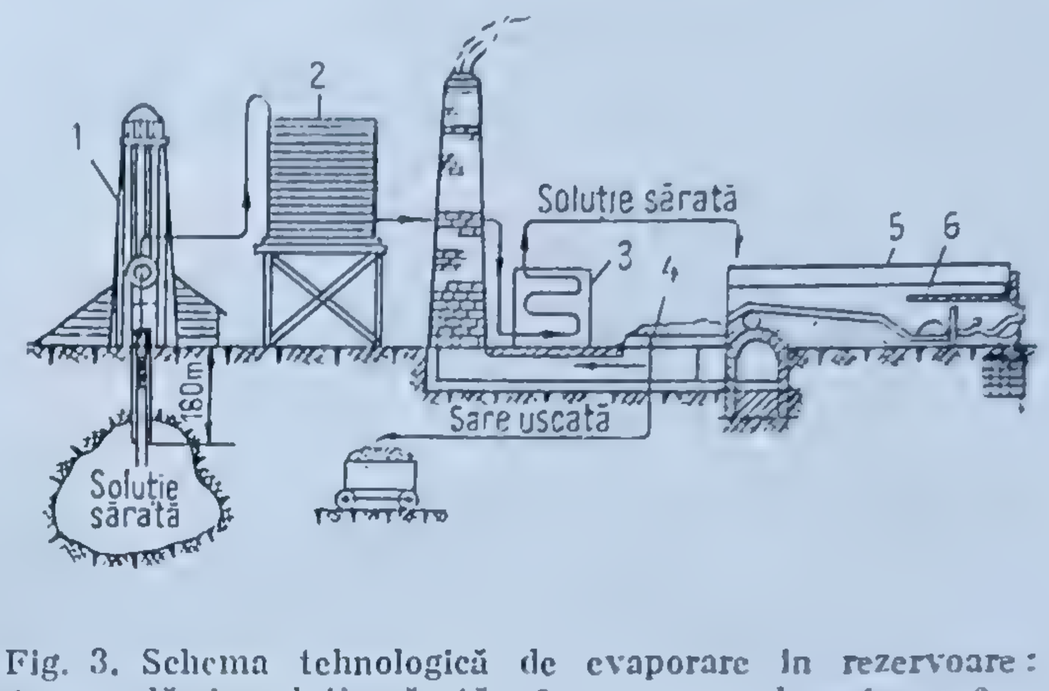


Fig. 3. Schema tehnologică de evaporare în rezervoare : *1* — sondă de soluție sărată ; *2* — rezervor decantare ; *3* — preîncălzitor ; *4* — uscător ; *5* — rezervor de evaporare ; *6* — focar.

Extracția sării din lacurile sărate și din limanurile sărate continentale se face prin evaporarea artificială a apei sub acțiunea căldurii solare. Sarea depusă se colectează manual, cu ajutorul lopeților, sau mecanic, cu ajutorul excavatoarelor cu cupe. Pe această cale se obține cca 50 % din sarea extrasă pe plan mondial.

Extracția sării prin metoda bazinelor se folosește în cazul prelucrării apelor limanelor sau ale lacurilor separate de mare prin dîmburi de nisip, avînd nivelul apei sub nivelul apei de mare. Alimentarea acestor bazine se face prin canale. În acest scop se utilizează bazine special amenajate, de tip : pregătitoare (decantoare), de rezervă și de depunere, în care are loc cristalizarea **c. de s.**

Extracția sării din izvoare sărate, naturale sau artificiale (sonde cu curent de apă, la 20—25 atm), se face prin evaporare în rezervoare, la temperatura de 80°C (fig. 3). Extracția sării din soluțiile concentrate se poate realiza și prin metoda cristalizării prin răcirea saramurii la temperaturi joase. În ultimii ani s-au elaborat metode noi de extracție a **c. de s.** prin dubla descompunere cu ajutorul clorurii de magneziu sau de calciu, fără consum de energie. Sin. *Halit* ; *Sare gemă* ; *Sare de bucătărie*.

CLORURĂ DE VAR, $CaOCl_2$, masa mol. 126,99. Pulbere albă, uscată, uneori cu nuanță gălbuie, miros puternic de clor, instabilă sub acțiunea luminii, căldurii, umidității și dioxidului de carbon, cînd pierde ușor clorul „activ". A fost obținută prima dată de Berthollet prin acțiunea clorului gazos asupra hidroxidului de calciu :

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$$

În realitate, **c. de v.** este un amestec de substanțe solide în diferite proporții, în funcție de condițiile de preparare și de gradul de clorurare. În principal, amestecul este format din hipocloritul de calciu anhidru, $Ca(OCl)_2$, sau hidratat, $Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O$, hipoclorit bazic de calciu, $3\,Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2 \cdot 2\,H_2O$, hipoclorit tribazic de calciu, $Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2$, $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, hidrați inferiori ai $CaCl_2$ etc. Proprietățile de decolorare și dezinfecție ale **c. de v.** se apreciază prin conținutul ei în clor „activ". Acesta se determină prin acțiunea acidului clorhidric asupra produsului, respectiv asupra componentei active, hipocloritul de calciu, care degajă clor liber :

$$Ca(OCl)_2 + 4\,HCl \rightarrow 2\,Cl_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

Teoretic, dintr-o moleculă de hipoclorit de calciu rezultă două molecule de clor „activ" (69,5%). Datorită impurităţilor, produsul tehnic nu depăşeşte 50—60% clor „activ", iar c. de v. sintetizată industrial abia conţine 28—30% clor „activ". Proprietăţile de înălbire, degazare şi dezinfecţie, în mediu apos, se datoresc formării acidului hipocloros, un oxidant puternic, în urma descompunerii hipocloriţilor de calciu nestabili:

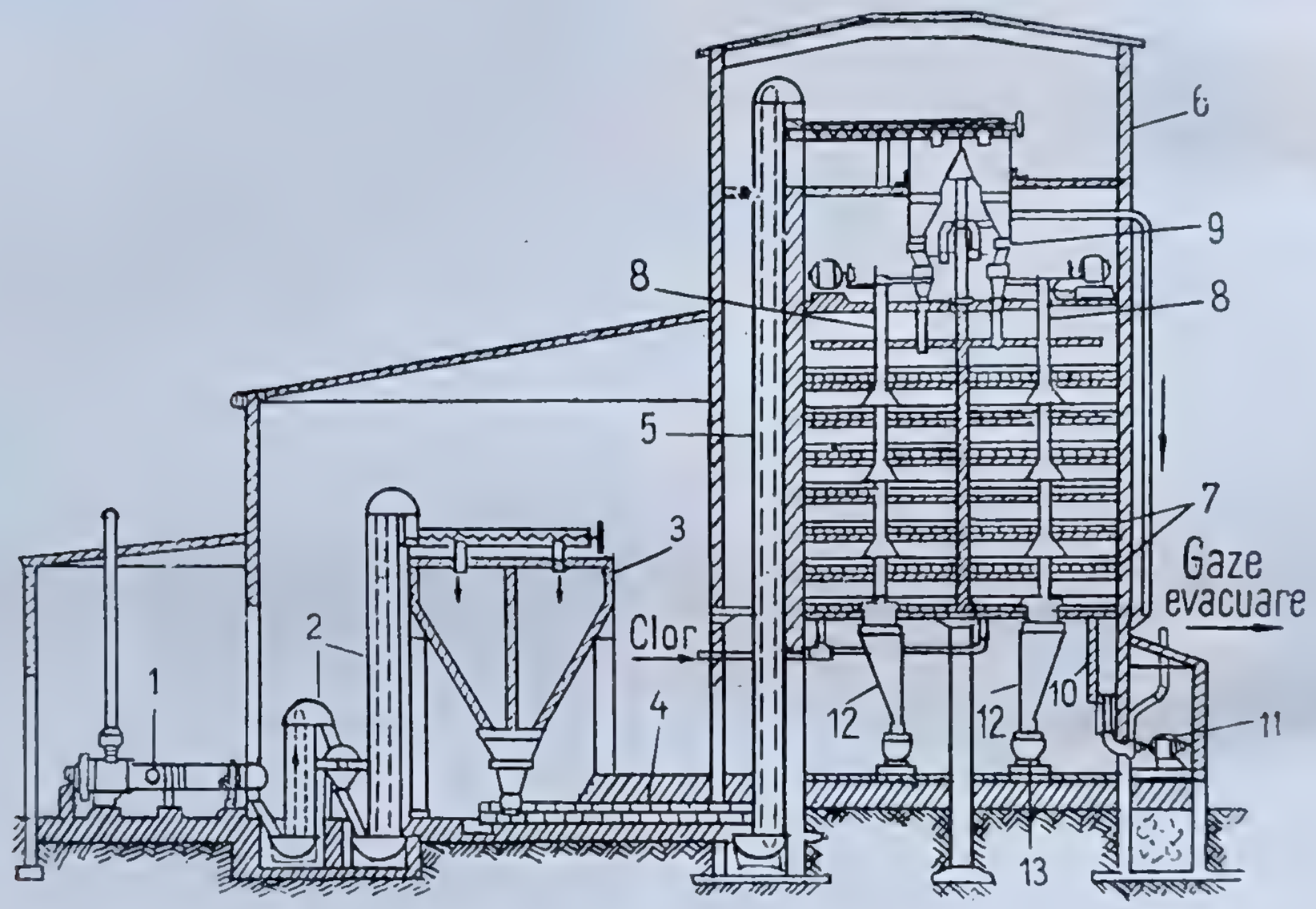
$$Ca(OCl)_2 + H_2O \rightarrow + Ca(OH)ClO \; HClO$$

$$Ca(OH)ClO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + HClO$$

Instabilitatea c. de v. se atribuie conţinutului în clorură de calciu, apă, temperaturii şi existenţei unor impurităţi (săruri de Mn, Fe, Co, Ni), care catalizează descompunerea HClO.

C. de v. are numeroase utilizări: în ind. celulozei şi hîrtiei (pentru înălbire), ind. textilă (ca decolorant), la rafinarea produselor petroliere, la obţinerea cloroformului, acetilenei, la sterilizarea apelor potabile şi reziduale, ca dezinfectant, în agricultură (combaterea buruienilor şi dăunătorilor) etc. În primul război mondial s-a utilizat la anihilarea efectelor iperitei. Industrial, se obţine din pulbere de hidroxid de calciu şi clor gazos (fig. 1). Varul, bine ars, este stins cu apă într-un aparat special. Pulberea fină de var stins cu ~90% $Ca(OH)_2$ şi maximum 1% umiditate se trece, cu ajutorul unor elevatoare, în silozurile de rezervă, unde se ţin 4—10 zile pentru a căpăta o compoziţie omogenă. De aici, pulberea de var stins se aduce cu un transportor elicoidal şi un elevator, în camera de clorurare, asemănătoare cu cuptorul mecanic folosit la prăjirea piritelor. Aceasta constă dintr-o cameră cilindrică cu poliţe prevăzute cu braţe amestecătoare acţionate de un ax. Varul stins intră în instalaţie pe la partea superioară, iar clorul uscat, diluat cu aer, circulă de jos în sus, în contracurent. Gazele evacuate se curăţă de clor prin stropire cu lapte de var. Consumurile specifice pentru 1 t c. de v. care conţine 35% clor „activ" sînt: 0,5 t CaO; 0,36 t clor; 20 m^3 apă şi 27 kWh energie electrică. C. de v. se ambalează în butoaie de lemn (50—275 l) sau alte ambalaje care permit închiderea ermetică şi asigură rezistenţa. Nu se admite păstrarea acestor ambalaje în aceeaşi încăpere cu produse alimentare, substanţe explozive şi inflamabile, uleiuri de uns, obiecte metalice şi butelii cu gaze comprimate.

Bibl.: Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972; Neniţescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.



[Fig. 1. Schema de fabricare a clorurii de var:
1 — aparat pentru stingerea varului ars; *2* — elevator; *3* — buncăre intermediare; *4* — mele; *5* — elevator; *6* — camera de clorurare; *7* — polițe; *8* — arbore; *9* — alimentatoare automate; *10* — turn de spălare; *11* — exhaustor; *12* — buncăr; *13* — butoi.

CLORURĂ DE VINIL, $CH_2=CH-Cl$, gaz incolor, mai greu decît aerul, cu miros caracteristic, toxic, masa mol. 62,5, p.f. — 13,8°C, p.t. — 158,4°C, densitatea lichidului la — 20°C: 938 kg/m^3, iar la 20°C: 911 kg/m^3, presiunea critică 56,8 atm, temperatura critică 158,4°C, n_D^{10}: 1,4046; n_D^{20}: 1,3700, căldura specifică a lichidului la 20°C: C_p: 0,323 kcal/kg °C; conductibilitatea termică a lichidului la 20°C: $\lambda = 0{,}119$ kcal/m·h·°C, căldura de polimerizare: 22 kcal/mol; căldura de formare: $\Delta H^0_{298} = 8{,}0$ kcal/mol; momentul de dipol: $\mu = 1{,}45 \pm 2\%$ D. Este uşor solubilă în 1,2-dicloroetan, cloroform, eter, hidrocarburi alifatice şi foarte puţin solubilă în apă (0,25% la 20°C). Proprietăţile chimice ale c. de v. sînt determinate de prezenţa dublei legături şi a atomului de clor care are o reactivitate scăzută. C. de v. adiţionează uşor halogeni (Cl_2, Br_2), formînd 1,1,2-tricloroetan sau 1-cloro-1,2-dibromoetan şi acid clorhidric, în prezenţă de $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $HgCl_2$, formînd 1,1-dicloroetan. Reacţionează cu acidul hipocloros formînd cloroacetaldehidă:

$$CH_2=CHCl + HOCl \rightarrow Cl-CH_2CH=O + HCl$$

Prin încălzire la 300°C are loc dehidroclorurarea cu formare de acetilenă, iar prin acțiunea oxigenului cu un conținut mic de clor (≈ 6%) asupra c. de v. gazoase sau soluției acesteia în tetracloroetan, la 90—100°C, are loc oxidarea la cloroacetaldehidă:

$$CH_2=CHCl \xrightarrow{+ (O_2 + Cl_2)} ClCH_2-CH=O$$

În prezența catalizatorilor Friedel-Crafts, în mediu de CCl_4, CH_2Cl_2, $C_2H_4Cl_2$, c. de v. reacționează cu clorurile acide, formînd β-clorovinilcetone:

$$CH_2=CHCl + RCOCl \rightarrow [RCOCH_2CHCl_2] \rightarrow$$

$$\rightarrow R-COCH=CHCl + HCl$$

Clorurile acizilor dicarboxilici formează în aceleași condiții tetraclorocetone:

$$ClCO(CH_2)_3COCl + 2\,CH_2=CHCl \rightarrow$$

$$\rightarrow Cl_2CHCH_2CO(CH_2)_3COCH_2CHCl_2$$

iar clorurile acide ale acizilor aromatici formează aril-β,β-dicloroetilcetonele corespunzătoare:

$$O_2N-C_6H_5-COCl + CH_2=CHCl \rightarrow$$

$$\rightarrow O_2N-C_6H_5-COCH_2CHCl_2$$

În mediu de alcool, în prezența clorurii feroase și clorhidratului dietilaminei, c. de v. reacționează cu cloroformul:

$$CH_2=CHCl + CHCl_3 \rightarrow Cl_2HC-CH_2-CHCl_2$$

Încălzirea c. de v., în mediu alcoolic, cu alcoolați de sodiu, conduce la formarea eterilor vinilalchilici:

$$CH_3CH_2ONa + CH_2=CHCl \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=CH-O-CH_2-CH_3 + NaCl$$

În fază gazoasă, sub acțiunea catalizatorilor pe bază de Cu, Cd, Pb, sau Sn, la 400°C, are loc condensarea c. de v. cu formarea 2-cloro-butadienei:

$$2\,CH_2=CH-Cl \rightarrow CH_2=CCl-CH=CH_2 + HCl$$

Sub acțiunea inițiatorilor radicalici polimerizează și copolimerizează cu alți monomeri formînd compuși macromoleculari (v. și *Policlorură de vinil*). C. de v. se poate obține prin una din următoarele căi:

1. Hidroclorurarea acetilenei în fază gazoasă sau lichidă, în prezență de catalizatori:

$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2=CH-Cl$$

2. Dehidroclorurarea 1,2-dicloroetanului, în fază lichidă, cu hidroxid de sodiu:

$$CH_2Cl-CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_2=CHCl + NaCl + H_2O$$

3. Dehidroclorurarea termică în fază gazoasă a 1,2-dicloroetanului în prezență de catalizatori, inițiatori sau în lipsa acestora:

$$CH_2Cl-CH_2Cl \rightarrow CH_2=CHCl + HCl$$

4. Clorurarea etilenei sau etanului în fază gazoasă în prezența oxidului de aluminiu:

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2=CH-Cl + HCl$$

5. Clorurarea oxidativă a etanului sau etenei în fază gazoasă în prezență de catalizatori:

$$CH_3-CH_3 + HCl + O_2 \xrightarrow{CuCl_2} CH_2=CHCl + 2\,H_2O$$

6. Sinteza din etenă și 1,2-dicloroetan în fază gazoasă pe sulfat de calciu anhidru:

$$CH_2Cl-CH_2Cl + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=CHCl + CH_3-CH_2-Cl$$

7. Sinteza din 1,1,2-tricloroetan prin eliminare de halogen cu zinc, fier sau aluminiu în prezența vaporilor de apă:

$$CHCl_2-CH_2Cl + Zn \rightarrow CH_2=CH-Cl + ZnCl_2$$

Industrial, c. de v. se obține prin hidroclorurarea acetilenei în fază gazoasă, prin metoda combinată din acetilenă și etilenă, prin metoda combinată pornind direct de la benzină și din etenă.

Sinteza c. de v. *prin hidroclorurarea acetilenei* necesită următoarele faze:
1) sinteza și purificarea acetilenei; 2) sinteza c. de v.; 3) purificarea gazului de reacție; 4) rectificarea c. de v. Schema de principiu a instalației de hidroclorurare a acetilenei este prezentată în figura 1. Acetilena necesară se obține prin hidroliza carburii de calciu sau prin piroliza metanului și se supune unui proces de purificare pentru îndepărtarea compușilor de fosfor, sulf, amoniac și a omologilor superiori ai acetilenei. Acetilena se usucă apoi pe hidroxid de sodiu solid (umiditate maximă admisă 1,5 g/m³) și se amestecă cu acidul clorhidric purificat și uscat în amestecătorul 1; raportul acetilenă : acid clorhidric = 1,0 : 1,1. Amestecul de reacție intră în partea superioară a reactorului 2, care este de tip schimbător de căldură. În țevile acestuia, care au o lungime de 3—6 m și diametrul de 50—80 mm este dispus catalizatorul ($HgCl_2$) depus pe cărbune activ. În mod obișnuit, în reactor intră 6—12 m³ catalizator. Temperatura în zona de reacție se menține la 150—180°C. Gazele de reacție care părăsesc reactorul sînt spălate cu soluție de acid clorhidric 20% în coloana 3 pentru reținerea clorurii mercurice antrenate și apoi cu apă în coloana 4 și cu soluție de hidroxid de sodiu în coloana 5, pentru reținerea acidului clorhidric, acetaldehidei și dioxidului de carbon. În continuare, gazul este răcit cu sodă în condensatorul 6, pentru îndepărtarea apei, și apoi este comprimat la 7,1—8,1 atm în compresorul 7, pentru a fi trimis la rectificare. Rectificarea se realizează pe două coloane cu talere. În prima coloană 8 se separă produșii mai grei, alcătuiți în principal din 1,1- și 1,2-dicloroetan, iar în cea de a doua 9, produșii mai ușori. C. de v. pură obținută este trecută prin uscătorul de produs final 10 și trimisă la depozit.

Sinteza c. de v. *prin metoda combinată din acetilenă și etilenă* necesită următoarele faze: 1) sinteza și purificarea 1,2-dicloroetanului; 2) dehidroclorurarea termică a 1,2-dicloroetanului; 3) separarea produșilor de dehidroclorurare; 4) sinteza și purificarea acetilenei; 5) sinteza c. de v. din acetilenă; 6) rectificarea c. de v. Schema de principiu a acestui proces este prezentată în figura 2. Etena și clorul, cu o umiditate maximă de 20 ppm, intră în coloana de clorurare 1. Reacția de clorurare are loc în mediu de dicloroetan în prezența clorurii ferice drept catalizator. Dicloroetanul rezultat împreună cu cel recirculat de la faza de dehidroclorurare se supune purificării pe două coloane de distilare. În prima coloană (2) se separă produșii mai ușori, alcătuiți în principal din dicloroetenă și clorură de etil, iar în cea de a doua (3), produșii mai grei, în principal derivați cloruranți superiori. Dicloroetanul rectificat se trimite la dehidroclorurare în reactorul cu serpentină 4. Dehidroclorurarea are loc la 400—550°C, conversia dicloroetanului fiind 50—70%. Gazele rezultate în urma pirolizei sînt răcite rapid în coloana 5 unde se separă produșii grei. Gazul răcit este supus rectificării în coloana 6a

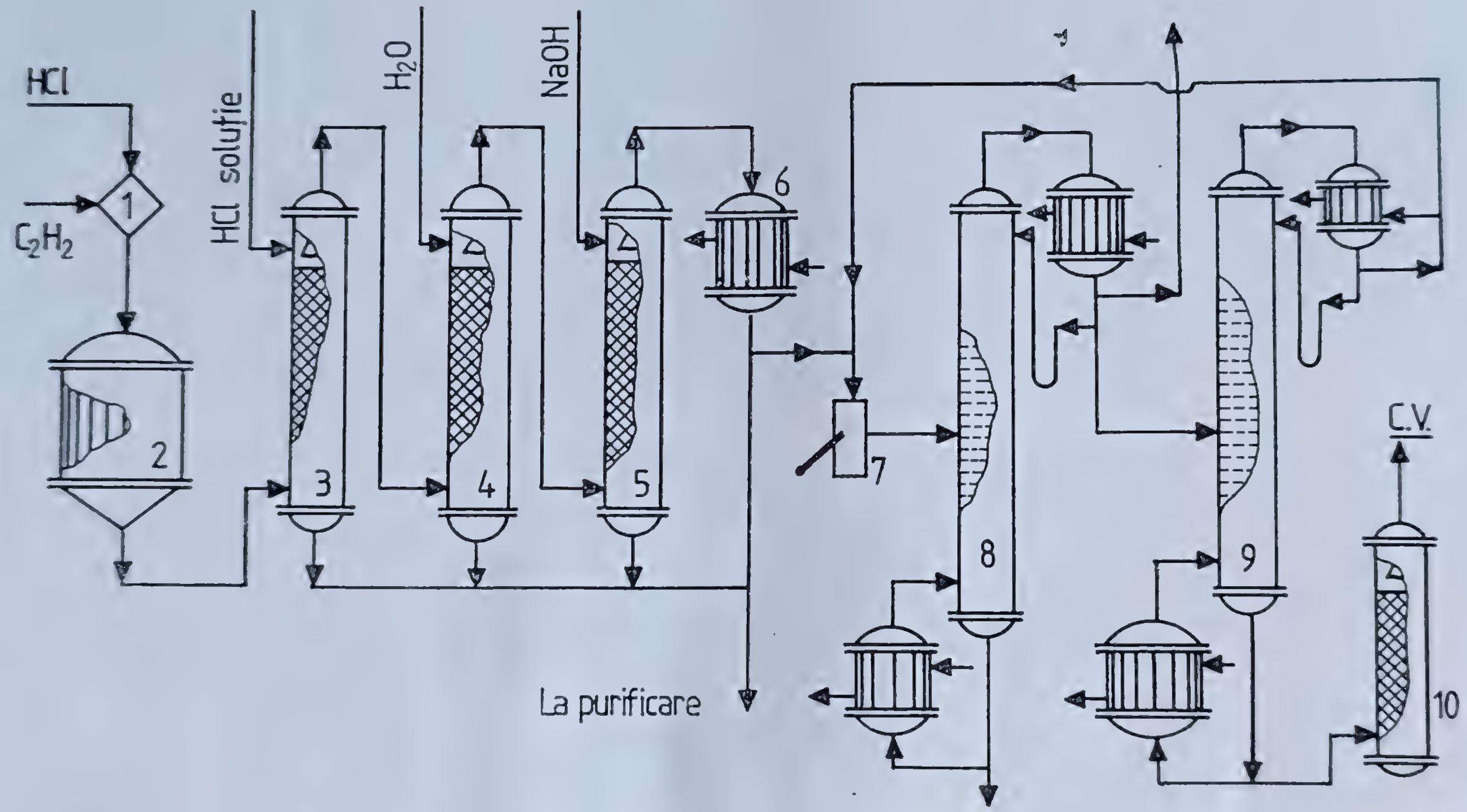


Fig. 1. Schema de principiu a instalației de sinteză a clorurii de vinil prin hidroclorurarea acetilenei: *1* — amestecător; *2* — reactor; *3, 4, 5* — coloane pentru purificarea gazului de reacție; *6* — condensator; *7* — compresor; *8,9* — coloane de rectificare; *10* — coloană de uscare a produsului final.

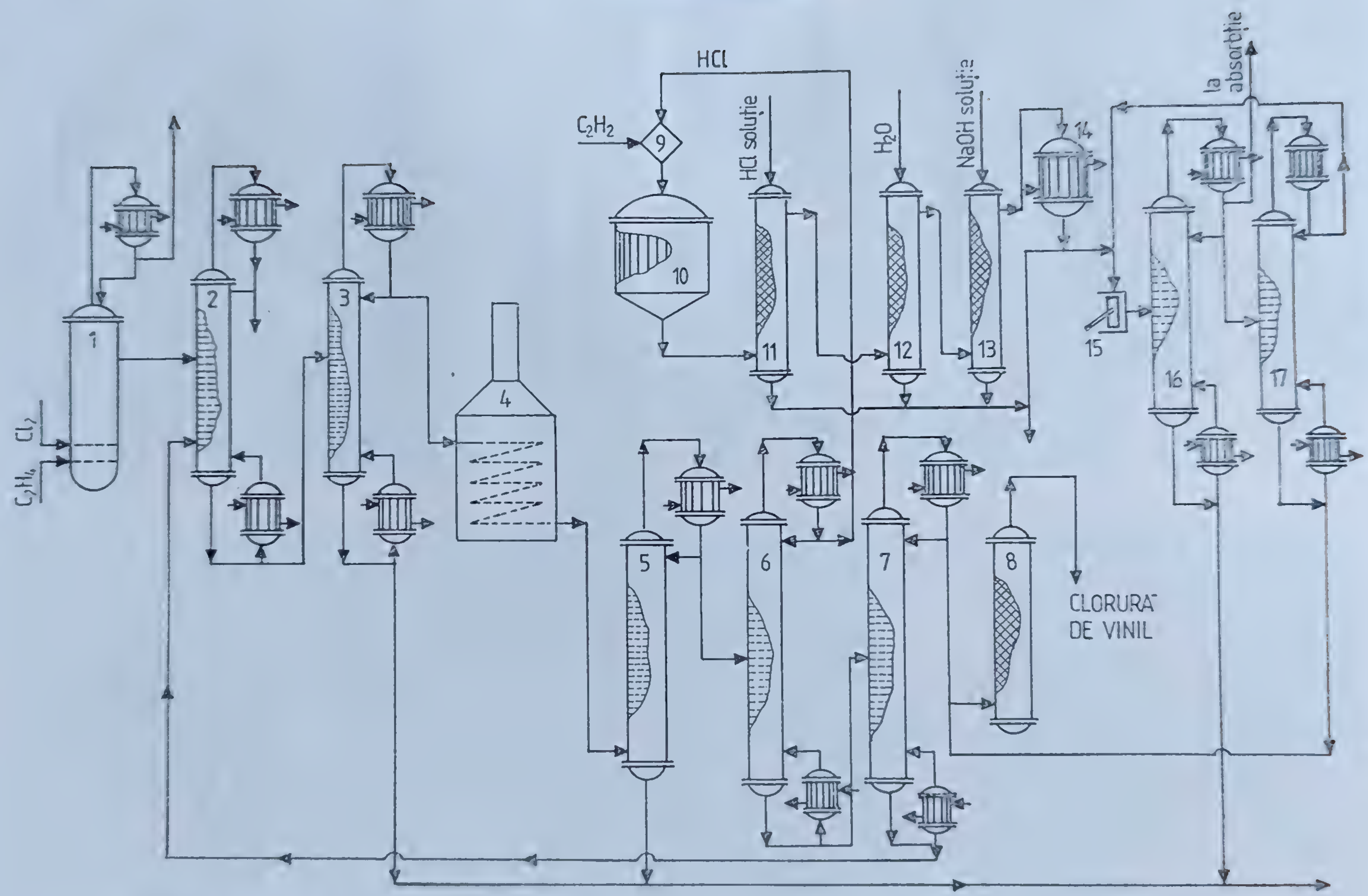


Fig. 2. Schema de principiu a instalației de sinteză a clorurii de vinil prin procedeul combinat din etenă și acetilenă:
1 — reactor pentru sinteza 1,2-dicloroetanului; *2, 3, 6, 7, 16, 17* — coloane de rectificare; *4* — cuptor pentru dehidroclorurarea 1,2-dicloroetanului; *5* — coloană de răcire rapidă; *8* — coloană de uscare a produsului final; *9* — amestecător; *10* — reactor; *11, 12, 13* — coloane de purificare a gazului de reacție; *14* — condensator; *15* — compresor.

pentru separarea acidului clorhidric care este trimis la faza de hidroclorurare a acetilenei. Produsul din blaz este supus rectificării în coloana 7. În vîrful coloanei rezultă **c. de v.** pură, iar produsul din blaz, ce conţine în special 1,2-dicloroetan, este trimis la purificare în coloana 2. Acidul clorhidric din vîrful coloanei 6 se introduce împreună cu acetilena în amestecătorul 9 şi apoi în reactorul de hidroclorurare 10. În continuare, procesul se desfăşoară după schema descrisă mai sus la hidroclorurarea acetilenei. **C. de v.** rezultată din coloanele de rectificare 7 şi 17 este uscată şi trimisă la depozit.

Sinteza **c. de v.** *prin metoda combinată pornind de la benzină* necesită următoarele faze: 1) piroliza benzinei; 2) comprimarea, purificarea şi uscarea gazului pirolizat; 3) hidroclorurarea acetilenei din gaz; 4) absorbţia **c. de v.** rezultate în dicloroetan; 5) clorurarea etenei din gaz la 1,2-dicloroetan; 6) rectificarea 1,2-dicloroetanului; 7) dehidroclorurarea termică a 1,2-dicloroetanului; 8) separarea amestecului rezultat la dehidroclorurare; 9) desorbţia **c. de v.** din 1,2-dicloroetan şi rectificarea acestuia. Schema de principiu a instalaţiei este similară cu cea prezentată anterior, cu deosebire că **c. de v.** obţinută după hidroclorurarea acetilenei se separă din amestec prin absorbţie, fapt determinat de concentraţia redusă a acestuia în amestec (8—10 %).

Sinteza **c. de v.** *pornind de la etenă* comportă următoarele faze: 1) sinteza 1,2-dicloroetanului prin clorurarea directă a etenei în fază lichidă în prezenţă de $FeCl_3$; 2) sinteza 1,2-dicloroetanului prin oxiclorurarea etenei în prezenţă de $CuCl_2$; 3) separarea şi rectificarea 1,2-dicloroetanului; 4) dehidroclorurarea termică a 1,2-dicloroetanului; 5) separarea produşilor de dehidroclorurare; 6) rectificarea **c. de v.** Conform acestui procedeu, acidul clorhidric rezultat ca produs secundar la dehidroclorurarea termică a 1,2-dicloroetanului este utilizat pentru sinteza 1,2-dicloroetanului prin oxiclorurarea etenei. Schema de principiu a instalaţiei este similară cu prima parte a instalaţiei prezentată la metoda combinată din etenă şi acetilenă. Aplicarea industrială a unuia sau a altuia din procedeele menţionate este determinată în primul rînd de baza de materii prime. **C. de v.** se întrebuinţează la fabricarea policlorurii de vinil şi a copolimerilor acesteia cu alţi monomeri Sin. *Cloroetenă.*

Bibl.: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, New York, 1971; „Oil and Gas Y.", 69 (45), 64 (1971); Bryson, J. A., *Plastics materials*", London, 1975; „Hydrocarb. Process", 54(11), 214(1975); *Promîşlennie hlororganiceskie produkti. Spravocinik.*, Moskva, 1978; Ogorodnikova, S. K., *Sprovocinik neftehimika*, vol. 2, Leningrad, 1978; Părăuşanu, V., Corobea, M. şi Muscă, G., *Economia hidrocarburilor*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

CLORURĂ DE VINILIDEN, $CH_2=CCl_2$, lichid incolor volatil, cu miros slab dulceag, asemănător cloroformului p.t. −122,1°C, p.f. 31,7°C, d 1,2695 g/cm³ (−10°C); 1,25 g/cm³(15°C), n_D^{20} 1,4271, viscozitate 0,358 MN·s/m², (20°C); căldura specifică C_p 1,16 ± 0,004 kJ/kg·K; căldura de topire 67,0 kJ/kg; căldura de vaporizare 280 kJ/kg; căldura de formare ΔH_{298}^0 1,26 kJ/mol; căldura de polimerizare 58,6 ± 2 kJ/mol, presiunea vaporilor 18,1 kN/m² (−10°C); 66,03 kN/m² (20°C), 180,36 kN/m² (50°C), momentul de dipol μ 1,34 D (în benzen), permeabilitate dielectrică ε 4,67 (la 16°C). **C. de v.** se dizolvă uşor în derivaţi halogenaţi, hidrocarburi şi alţi solvenţi organici şi greu în apă. Solubilitatea **c. de v.** în apă la 20°C este de 0,04 %, iar a apei în **c. de v.** 0,4 %. Cu apa formează un azeotrop care fierbe la 76,7°C şi are un conţinut de **c. de v.** de 80,9 %. **C. de v.** este un produs inflamabil, temperatura de aprindere 13,9—32°C, de autoaprindere 642°C, limita de explozie în aer 5,6—11,4 %, concentraţia maximă admisă în zona de lucru 50 mg/m³.

C. de v. reacţionează uşor cu diferiţi reactanţi:

1. *Halogenare.* Halogenii adiţionează uşor la dubla legătură, la 25—30°C, formînd 1,1,1,2-tetracloroetan sau 1,1-dicloro-1,2-dibromoetan:

$$CH_2=CCl_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CCl_3$$

$$CH_2=CCl_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CCl_2Br$$

La temperaturi ridicate au loc şi reacţii de substituţie cu formare de tricloroetenă:

$$CH_2=CCl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl=CCl_2 + HCl$$

2. *Hidroclorurare.* Adiţia acidului clorhidric are loc în prezenţă de $AlCl_3$ sau $FeCl_3$ anhidru cu formare de metilcloroform:

$$CH_2=CCl_2 + HCl \rightarrow CH_3-CCl_3$$

3. *Oxidare.* Cu oxigenul din aer **c. de v.** formează (la temperaturi de la − 40 la + 25°C) peroxizi explozivi, care pot fi descompuşi cu apă fierbinte. Oxidarea înaintată determină destrucţia **c. de v.**, cu formare de $COCl_2$, CH_2O, HCl şi produşi cu puncte de fierbere ridicate. Prin oxidarea **c. de v.** cu oxigen şi clor (5 : 1 în vol.), în mediu de tetraclorură de carbon, se obţine clorura acidă a acidului monocloroacetic:

$$CH_2=CCl_2 \xrightarrow{+O_2+Cl_2} CH_2Cl-COCl$$

4. *Adiţie de derivaţi halogenaţi, cloruri acide şi eteri α-halogenaţi:*

$$R-Cl + CH_2=CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} R-CH_2-CCl_3$$

$$RCOCl + CH_2=CCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} [R-COCH_2CCl_3] \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$RCOCH=CCl_2 + HCl$$

$$CH_2=CCl_2 + CH_3OCH_2Cl \xrightarrow[SnCl_4]{ZnCl_2} CH_3OCH_2CH_2CCl_3$$

5. *Adiţie de clorură de nitrozil şi clorură de tionil:*

$$CH_2=CCl_2 + NOCl \xrightarrow[FeCl_3]{AlCl_3} CH_2Cl-CCl_2NO$$

1,1,2-tricloro-1-nitrozoetan

$$CH_2=CCl_2 + SOCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_2SOCl-CCl_3$$

6. *Polimerizare.* **C. de v.** posedă o tendinţă ridicată de polimerizare sau copolimerizare prin mecanism radicalic.

C. de v. se poate obţine prin unul din următoarele procedee:
1. Dehidrohalogenarea 1,1,2-tricloroetanului sau 1,1,1-tricloroetanului în prezenţă de hidroxid de Na, K sau Ca, în mediu apos sau alcoolic:

$$2\,CH_2Cl-CHCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,CH_2=CCl_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

2. Dehidrohalogenarea 1,1,2-tricloroetanului cu soluţie apoasă de amoniac sau cu amine, în mediu apos sau organic:

$$CH_2Cl-CHCl_2 + NH_4OH \rightarrow CH_2=CCl_2 + NH_4Cl + H_2O$$

3. Dehidroclorurarea termică a 1,1,2-tricloroetanului sau 1,1,1-tricloroetanului:

$$CH_2-CCl_3 \rightarrow CH_2=CCl_2 + HCl$$

4. Clorurarea etanului la temperatură ridicată în prezenţa sau în absenţa catalizatorilor:

$$CH_3-CH_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow CH_2=CCl_2 + 4\,HCl$$

5. Eliminare de halogen din 1,1,1,2-tetracloroetan cu metalele (Zn, Fe, Cd) în mediu apos:

$$CH_2Cl-CCl_3 + Zn \rightarrow CH_2=CCl_2 + ZnCl_2$$

6. Clorurarea 1,2-dicloroetanului în fază gazoasă pe catalizator de $AlCl_3/NaCl/FeCl_3$:

$$CH_2Cl-CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2=CCl_2 + 2\,HCl$$

Industrial, **c. de v.** se obţine prin dehidroclorurarea 1,1,2-tricloroetanului în mediu apos în prezenţă de lapte de var. Fazele procesului tehnologic sînt: dehidroclorurarea 1,1,2-tricloroetanului şi rectificarea **c. de v.** Schema instalaţiei de principiu pentru obţinerea **c. de v.** este prezentată în figura 1. În reactorul 1 se introduce 1,1,2-tricloroetanul şi laptele de var (concentraţie $Ca(OH)_2 = 200$ g/l), în exces de 50% faţă de cantitatea teoretic necesară. Reacţia are loc la 100°C, temperatură la care **c. de v.** formată împreună cu vaporii de apă, 1,1,2-tricloroetan şi alţi produşi volatili părăsesc reactorul şi intră în separatorul 2 în care se separă 1,1,2-tricloroetanul care este refluxat în reactor. Gazele ce părăsesc separatorul condensează în schimbătorul de căldură 3,

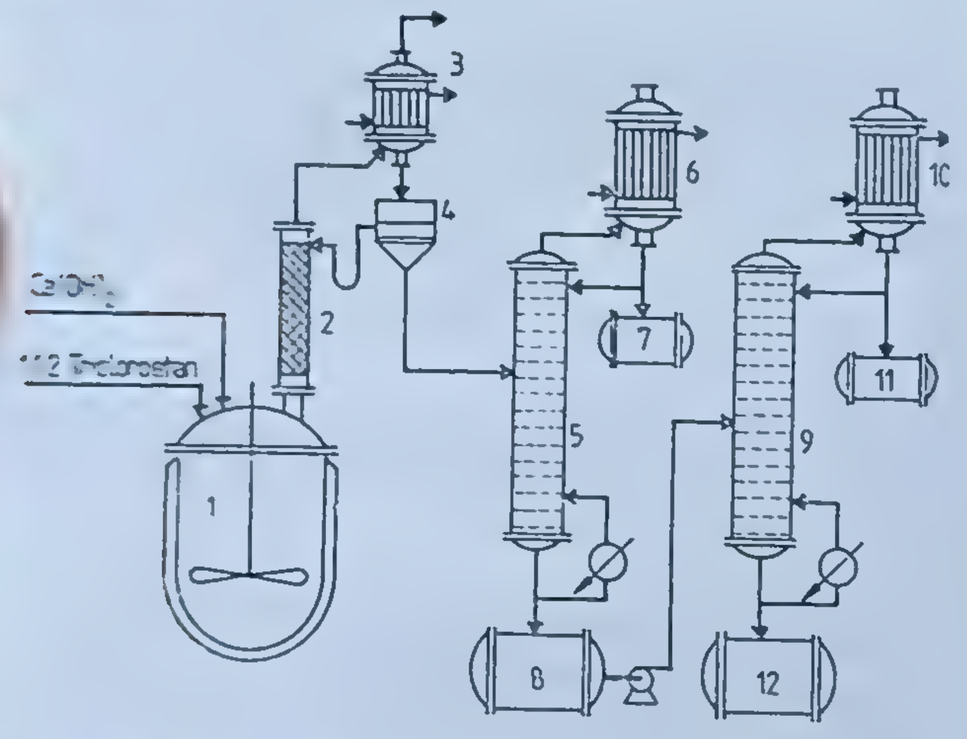


Fig. 1. Schema instalaţiei de fabricare a clorurii de viniliden: *1* — reactor; *2* — separator; *3*, *6*, *10* — condensatoare; *4* — vas florentin; *5*, *9* — coloane de rectificare; 7, *8*, *11*, *12* — vase tampon.

iar amestecul lichid format se separă în două straturi. Stratul apos este recirculat în coloană, iar stratul organic este trimis la rectificare. În coloana 5 are loc uscarea **c. de v.** brute prin distilare azeotropă şi, în acelaşi timp, eliminarea produşilor uşori, în principal clorură de vinil. **C. de v.** brută din blazul coloanei 5 este trimisă în coloana de rectificare 9 la vîrful căreia se obţine **c. de v.** pură. Produsul de blaz al coloanei conţine în principal 1,2-dicloroetene, 1,1,2-tricloroetan, policloroetani şi policloroetene şi este utilizat la fabricarea percloroderivaţilor. **C. de v.** se stabilizează cu hidrochinonă şi se trimite la depozit.

C. de v. se utilizează pentru obţinerea policlorurii de viniliden sau a copolimerilor cu clorură de vinil, acrilonitril, butadienă etc., precum şi pentru fabricarea freonului şi a metilcloroformului.

Bibl.: *Polymer Handbook*, ed. J. Brandrup şi E. H. Immergut, N. Y. 1966; *Enţiklopedia polimerov*, vol. 1 (A—K), Izd. Sovietskaia Enţiklopedia, Moskva, 1972; *Promîşlennie khlororganiceskie produkti. Spravocinik*, Izd. Himiia, Moskva, 1978.

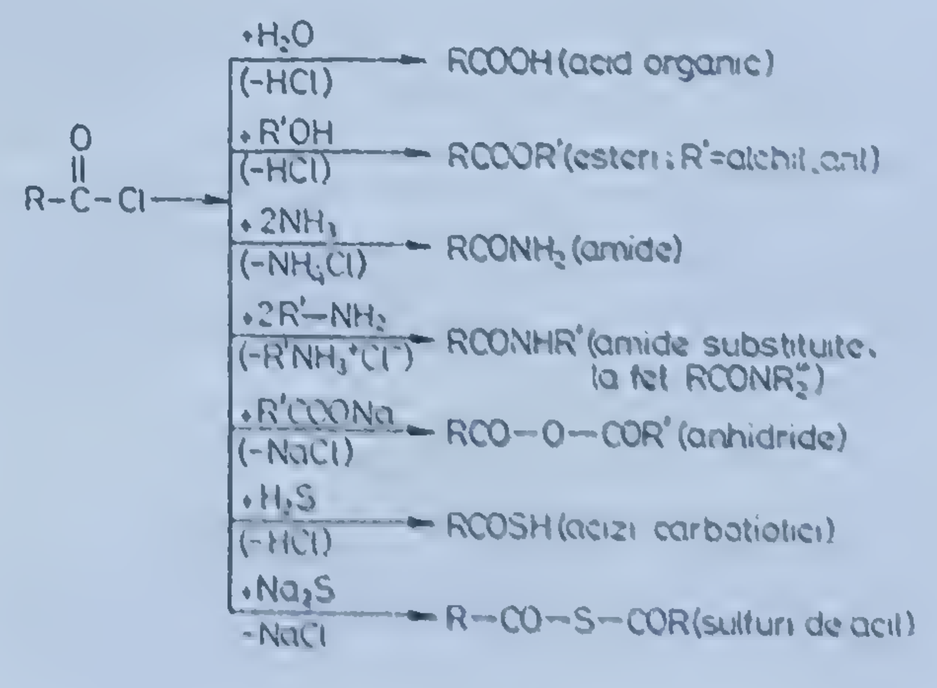
CLORURI, combinaţii binare ale metalelor şi nemetalelor cu clorul. În funcţie de structură, **c.** se pot clasifica în: **c.** *moleculare covalente*, de obicei derivaţi ai nemetalelor, de exemplu BCl_3, $SiCl_4$, PCl_3, sau ai unor metale, ca $SnCl_4$, WCl_6; **c.** *ionice, saline*, ca NaCl, $CaCl_2$, în general **c.** metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase; **c.** *complexe mixte, ionic-covalente*, ca $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ (pentaclorura de fosfor în stare solidă); **c.** *dimere*, asociate prin legături coordinative, Al_2Cl_6; **c.** *polimere* cu structură monodimensională ($PdCl_2$, $BeCl_2$), bidimensională ($CdCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$ anhidre) sau tridimensională; **c.** *polinucleare cu legături metal-metal* şi schelet de tip cluster, ca Re_3Cl_9, $[Mo_6Cl_8]^{4+}Cl_4$. **C.** se prepară prin reacţia directă dintre elemente, prin schimb de halogen, prin reacţiile oxizilor, hidroxizilor, carbonaţilor şi ale altor săruri cu acid clorhidric sau cu **c.** mai reactive. **C.** covalente sînt adeseori sensibile la apă (BCl_3, $SiCl_4$, PCl_3, $AsCl_3$, PCl_5 etc.) şi hidrolizează uşor cu formarea acizilor corespunzători. **C.** ionice sînt stabile în soluţie apoasă. Alte **c.** reacţionează cu apa, formînd hidroxo-complecşi $[M(H_2O)_x]^{n+}Cl_n$. Pentru detalii privind compuşii individuali v. elementele corespunzătoare.

Bibl.: Marcu, G. ş.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981, p. 359.

CLORURI DE ACIL, compuşi organici cu formula generală R—COCl, formaţi dintr-un rest acil, R—CO—, legat de un atom de clor. **C. de a.** sînt derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici (înlocuirea grupei OH cu Cl), numindu-se şi cloruri acide.

Proprietăţi fizice. **C. de a.** inferioare (clorura de acetil, propionil, benzoil etc.) sînt lichide incolore, cu miros foarte puternic, iritant; unele fumegă în aer. Termenii superiori sînt compuşi solizi. În general, punctele de fierbere, respectiv de topire ale **c. de a.** sînt mai mici decît cele ale acizilor organici corespunzători. **C. de a.** sînt solubile în apă, dar reacţionează mai lent sau mai rapid cu aceasta. În spectrul IR, **c. de a.** alifatice indică un maxim intens de absorbţie la cca 1800 cm^{-1}, iar cele nesaturate sau aromatice la cca 1 750—1 780 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). În spectrul UV se manifestă tranziţia de tip $n \rightarrow \pi^*$, la cca 235 nm ($\varepsilon = 10-100$). Semnalul ^{13}C—RMN pentru grupa CO din **c. de a.** apare la cca $\delta = 168$ ppm. În spectrele de masă se manifestă caracteristicile compuşilor ce conţin clor (picuri M şi $M+2$, cu intensităţi relative 100 : 33; fragmentele conţinînd clor apar dedublate, iar fragmentele ce apar la $m/e = 35$ şi 37).

Proprietăţi chimice. **C. de a.** fac parte dintre compuşii organici puternic reactivi. Majoritatea reacţiilor decurg cu înlocuirea atomului de clor, de exemplu:



Alte reacţii importante ale **c. de a.** sînt: a) reacţia cu compuşii organo-magneziani conducînd la cetone (lucrînd în exces de **c. de a.** sau în prezenţă de $CdCl_2$) sau la alcooli

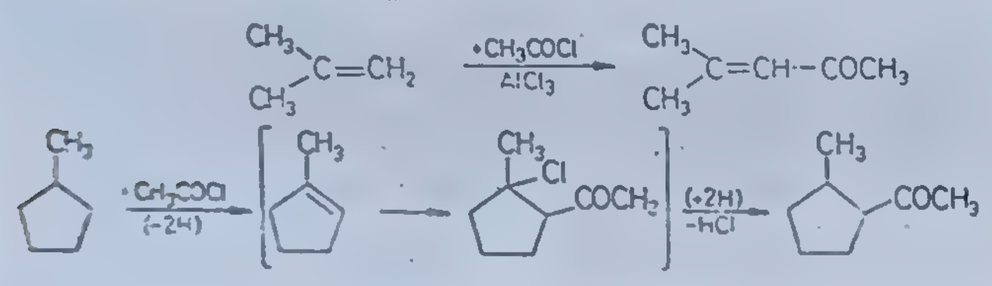
terțiari: $R-COCl + R'MgBr \xrightarrow{-MgBrCl} R-CO-R' \xrightarrow{+R'MgBr} RC(OH)R'_2$; b) hidrogenarea la aldehide (în prezența unor catalizatori de paladiu otrăviți parțial cu sulf, Rosenmund, 1918); c) reacția cu peroxizi alcalini sau apă oxigenată, conducînd la peracizi $RCO-O-OH$ și la peroxizi de acil, $RCO-O-O-COR$; d) reacția cu diazometanul (reacție Arndt-Eistert, 1927) conducînd la diazocetone, $RCOCHN_2$, intermediari importanți în reacții de omologare a acizilor carboxilici; e) eliminarea intramoleculară de acid clorhidric, în prezența aminelor terțiare, conducînd la cetene, $RCH=C=O$, sau la dimerii acestora cu schelet spirociclobutan-1,3-dionic. O reacție deosebit de importantă, teoretic și aplicativ, este acilarea hidrocarburilor aromatice cu **c. de a.** (reacție Friedel-Crafts):

$$RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} RCOCl \cdot AlCl_3 \rightarrow RCO^+ + AlCl_4^- \xrightarrow{ArH}$$

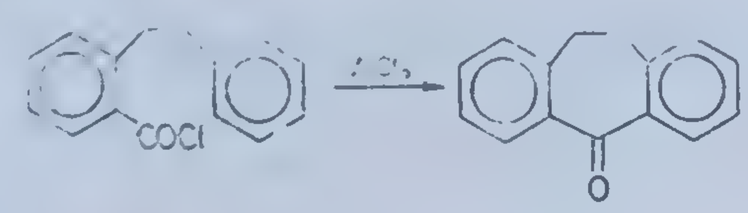
$$Ar^+\langle {H \atop COR} \quad AlCl_4^- \xrightarrow{-HCl} {Ar \atop R}\rangle C=O \cdot AlCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow ArCOR + AlCl_3$$

Se pot utiliza în această reacție o gamă largă de hidrocarburi aromatice, ArH, mono- și polinucleare, fenoli, eteri fenolici și unii derivați halogenați aromatici. În locul hidrocarburilor aromatice se pot utiliza alchene (Kondakov, Darzens, Krapivin) și chiar alcani (Zelinski, 1899; Nenițescu și E. Ciorănescu, 1931) de exemplu:



În locul clorurii de aluminiu se pot utiliza alți acizi Lewis ca: $FeCl_3$; $AlBr_3$; $SbCl_3$; $SbCl_5$, ș.a. Cînd condițiile sterice sînt favorabile, reacția Friedel-Crafts de acilare poate decurge și intramolecular, conducînd la produși ciclici:



Înrudită cu reacția de acilare Friedel-Crafts este și sinteza Gattermann-Koch a *aldehidelor* aromatice din hidrocarburi aromatice și CO + HCl (sinton de clorură de formil, compus foarte instabil), în prezență de $AlCl_3$:

$$ArH + CO + HCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar-CHO + HCl$$

Mecanismul reacțiilor Friedel-Crafts de acilare este de tip substituție aromatică electrofilă, fiind înrudit cu cel al reacției omonime *de alchilare* a inelului aromatic. În cazul acilării, clorura de aluminiu se utilizează însă în raport molar de minim 1 : 1 față de **c. de a.**, întrucît atît **c. de a.** cît și cetonele ce rezultă din reacție formează complecși 1 : 1 cu $AlCl_3$, greu solubili în mediul de reacție. Alte reacții specifice ale **c. de a.** sînt indicate mai jos la reprezentanții clasei.

Metode de obținere. Cele mai multe metode de obținere ale **c. de a.** pornesc de la acizi organici, în care grupa funcțională COOH se modifică în COCl, de obicei cu ajutorul unor reactivi anorganici ca: PCl_5, $SOCl_2$, $POCl_3$, PCl_3, HSO_3Cl ș.a., de exemplu:

$$R-COOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

$$R-COOH + PCl_5 \rightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

O altă metodă constă în reacția acizilor organici cu fosgen:

$$2\ RCOOH + COCl_2 \rightarrow 2\ RCOCl + CO_2 + H_2O$$

sau cu clorură de benzoil:

$$RCOOH + PhCOCl \rightarrow RCOCl + PhCOOH$$

Întrebuințări. Cele mai importante utilizări ale **c. de a.** sînt legate de introducerea grupelor acil (RCO) în diferiți compuși organici (reacții de acilare), cu mențiune specială pentru reacția Friedel-Crafts de acilare. Numeroase **c. de a.** sînt intermediari valoroși pentru obținerea amidelor, anhidridelor și a altor derivați funcționali ai acizilor carboxilici.

Clorura de acetil, CH_3COCl, clorura acidă a acidului acetic, clorură de etanoil, lichid incolor, cu miros puternic, înțepător; fumegă în aer; p.t. −112,8°C; p.f. 51,8°C; d_4^{20} 1,1051; n_D^{20} 1,38708; căld. de vaporizare 364, 59 J/g (50,4°C); căld. de ardere (vapori, volum constant) 1012,5 kJ/mol; căld. latentă de topire 275,3 kJ/mol (lichid); tensiunea superficială 26,7 + 1 mN/m (14,8°C); momentul de dipol 2,70 D; constanta dielectrică 15,8 (22°C). Este un compus solubil în eter etilic, benzen, acetonă, cloroform, sulfură de carbon, acid acetic glacial. Banda $\nu_{C=O}$ în spectrul IR apare la 1 821 cm^{-1} (vapori) sau la 1 806 cm^{-1} (soluție CCl_4); semnalul ^{1}H-RMN, $\delta = 2{,}8$ ppm iar semnalul ^{13}C-RMN pentru grupa carbonil $\delta = 168{,}6$ ppm. Principalele transformări chimice sînt: reacția rapidă și exotermă cu apa, formînd acid acetic și acid clorhidric, reacția cu alcoolii primari și secundari, formînd esteri, reacția cu alcooli terțiari R_3C-OH formînd derivați halogenați R_3CCl și acid acetic; reacția cu amoniac, amine primare și secundare generînd acetamidă, și respectiv acetamide mono- și disubstituite; reacția cu sulfura de sodiu (potasiu) generînd sulfură de acetil $(CH_3CO)_2S$; reacția cu sulfura acidă de sodiu (potasiu) dînd naștere la acid tioacetic CH_3COSH; reacția cu acetilena (catalizator $AlCl_3$) formînd metil-β-clorovinil-cetonă; reacția cu etena (catalizator $AlCl_3$) formînd metil-vinil-cetonă; reacția cu vinilacetilena (catalizator CuCl) dînd naștere la cloropren; reacția cu acetatul de sodiu formînd anhidridă acetică și cu acizi superiori formînd anhidride mixte; reacții Friedel-Crafts cu hidrocarburi aromatice formînd cetone (de exemplu acetofenona din benzen, α- și β-acetilnaftaline din naftalină ș.a.). Alte reacții ale *c. de a.*: transformarea în *t*-butanol în reacția cu dimetil-zinc; transformarea în acid dehidroacetic sub influența $FeCl_3$ sau a aminelor terțiare; transformarea în metilizocianat în reacția cu azida de sodiu; transformarea în bromură de acetil sau iodură de acetil în reacția cu acid bromhidric, respectiv iodură de calciu; transformarea în fluorură de acetil cu ajutorul fluorurii de zinc sau de potasiu; clorurarea și bromurarea la grupa CH_3 în reacțiile cu clor (pentaclorură de fosfor) sau respectiv brom; descompunerea termică (catalizator nichel) la oxid și dioxid de carbon, hidrogen și etenă. *C. de a.* se obține din: a) acid acetic cu ajutorul a numeroși reactivi anorganici (PCl_3; $SOCl_2$; $POCl_3$; P_2O_5 + + HCl; $SiCl_4$; PCl_5; S_2Cl_2; SO_2HCl) sau organici ($COCl_2$; PhCOCl; $Cl_2C=CHCl$; Cl_3C-CH_3; benzen- sau toluen-sulfoclorură și clorură de sodiu); b) anhidridă acetică cu HCl la cca 100°C — metodă industrială, sau cu PCl_3, $CaCl_2$ și BF_3, clor, acid clorosulfonic, tetraclorură de carbon, clorură de benzoil, clorură de oxalil, fosgen; c) acetați alcalini cu $POCl_3$, SO_2Cl_2, *p*-toluensulfoclorură, sau cu amestec SO_2 + Cl_2 (metodă industrială); d) cetenă cu acid clorhidric (reacție cantitativă, fără produși secundari). *C. de a.* se întrebuințează ca agent de acetilare, de exemplu a benzenului (unde acidul acetic sau anhidrida acetică sînt ineficienți), a anilinei ș.a., precum și drept catalizator, de exemplu la clorurarea acidului acetic, în esterificări de acizi, la esterificarea celulozei. *C. de a.* este un compus toxic și iritant puternic; în aer și la umiditate fumegă puternic; concentrații de 1 ppm produc efecte lacrimogene; vaporii săi formează amestecuri explozibile cu aerul.

Clorura de propionil, CH_3-CH_2-COCl, clorură acidă a acidului propionic, p.t. $-94°C$; p.f. 80°C; d_4^{20} 1,0616; n_D^{20} 1,40507. Este un compus reactiv, mai puțin studiat și utilizat decît clorura de acetil. Dă reacții uzuale de clorură de acil, de exemplu reacții cu apa, alcooli, amoniac, amine. Se bromurează (cu brom la 80°C), se sulfonează (cu acid clorsulfonic), și se descompune (peste catalizatori de nichel) într-un amestec gazos format din CO, CO_2, H_2, CH_4, HCl, C_2H_4. Se obține uzual din acid propionic și triclorură de fosfor.

Clorura de benzoil, C_6H_5COCl, clorura acidă a acidului benzoic, lichid incolor, lacrimogen, cu miros înțepător, p.t. $-0,6°C$; p.f. 198,3°C; d_4^{20} 1,2113; n_D^{20} 1,55369; căldura de ardere 784,03 kcal/mol (volum constant) și 784,3 kcal/mol (presiune constantă); constantă dielectrică 22,9 (20°C); eutectic cu benzen p.t. $-26,8°C$ (36,4% benzen); eutectic cu *p*-xilen p.t. $-18,5°C$ (32,8% *p*-xilen); presiunea de vapori 1,33 mbar la 32,1°C sau 133 mbar la 128°C; solubilă în eter etilic, benzen, sulfură de carbon. Banda $\nu_{C=O}$ în spectrul IR apare la 1 773 cm^{-1}; semnalul ^{13}C-RMN al grupei CO la δ 168 ppm, iar în spectrul de masă se observă un pic caracteristic $m/e = 105$ ($C_7H_5O^+$). Dintre extrem de numeroasele și variatele reacții ale *c. de b.* sînt de interes special: a) benzoilarea hidrocarburilor aromatice și a derivaților acestora (reacții Friedel-Crafts), de exemplu: a benzenului la benzofenonă — aplicație industrială; a naftalinei, fluorenului, anisolului, fenetolului, clorobenzenului ș.a.; b) benzoilarea alcoolilor, fenolilor și a aminelor (metoda Schotten-Baumann, în prezență de hidroxizi alcalini), de exemplu la etilenglicol, glicerină, fenol, amino-fenoli, naftoli, aniline, glicocol; c) alte reacții de benzoilare, de exemplu: a etenei la fenil-vinil-cetonă, a fenilacetilenei (sare de sodiu); a dibenzoilmetanului, a ureei, biuretului, guanidinei, tioureei, a esterului acetil acetic, a hidrazinelor (hidrazină, metil-hidrazină, fenilhidrazină etc.), a heterociclilor (pirol, tiofen, piperidină, isatină, benzimidazol, triazoli, antipirină etc.); d) reacții cu diverși reactivi anorganici, de exemplu: hidroliza la acid benzoic; reacția cu apa oxigenată formînd peroxid de benzoil; cu sulfura de sodiu formînd dibenzoilsulfura; cu hidrogenul sulfurat formînd acid tiobenzoic; cu amoniacul generînd benzamida; cu carbonatul de sodiu formînd anhidridă benzoică; clorurarea la clorură de *m*-clorobenzoil, hidrogenarea la benzaldehidă (catalizatori Rosenmund); cu acidul bromhidric formînd bromura de benzoil; cu azotatul de potasiu sau prin încălzire peste cupru dînd naștere la anhidridă benzoică; cu cianuri metalice formînd cianura de benzoil; e) alte reacții, de exemplu: reacția cu acetofenonă la cald formînd α-benzoiloxistiren; reacția cu acetilacetona formînd diacetil-benzoilmetanul; reacția cu benzaldehidă și KCN formînd nitrilul acidului benzoilmandelic; reacția cu anhidridă benzoică și $ZnCl_2$ formînd acid *m*-benzoilbenzoic; reacția cu cianatul de argint generînd benzoilizocianat; reacția cu iodură de metilmagneziu sau dimetil-beriliu formînd dimetil-fenil carbinol; reacția cu dimetil-zinc formînd acetofenonă; reacția cu eter etilic (în prezență de zinc) formînd benzoat de etil și clorură de etil; reacția cu diazometanul generînd ω-diazoacetofenona; reacția cu acidul benzoic formînd acid benzofenon-2-carboxilic ș.a. *C. de b.* se poate obține: a) din acid benzoic cu PCl_5, PCl_3, $SiCl_4$, SO_2Cl_2, clorură de oxalil, P_2O_5 + + HCl, SCl_2, clorosulfonat de sodiu, *p*-toluensulfoclorură; b) din săruri ale acidului benzoic cu ajutorul $POCl_3$; $COCl_2$, SCl_2, clorură de oxalil; c) prin clorurarea benzaldehidei (prima metodă de sinteză, Liebig și Wöhler, 1832) cu clor, metodă industrială, sau cu SO_2Cl_2; d) din benzen cu fosgen și $AlCl_3$ sau cu clorură de oxalil și $AlCl_3$; e) din benzamidă cu acid clorhidric sau cu clorură de acetil; f) prin hidroliza parțială a fenil-triclorometanului (catalizatori $AlCl_3$; $ZnCl_2$ — metodă industrială). Principalele utilizări ale *c. de b.* sînt legate de acțiunea sa de agent de benzoilare (pentru alcooli, fenoli, amine, hidrocarburi aromatice). Se folosește la obținerea peroxidului de benzoil (inițiator radicalic), la tratamentele fibrelor celulozice, în industria coloranților și a medicamentelor (intermediari).

Clorura de oxalil ClCO—COCl, diclorura acidă a acidului oxalic, lichid incolor cu miros puternic iritant, toxic al căilor respiratorii, p.t. $-12°C$; p.f. 63,5—64°C. Este un compus extrem de reactiv, dînd: a) reacții uzuale de clorură acidă și b) reacții specifice variate. Dintre reacțiile uzuale sînt mai importante: esterificarea cu alcooli sau fenoli; reacțiile de acilare Friedel-Crafts formînd dicetone, respectiv chinone; reacțiile cu aminele sau cu diaminele (cele din urmă putînd conduce la acizi parabanici sau la piperazine). Dintre reacțiile speciale se disting în special acelea în care *c. de o.* reacționează ca fosgen, compus generat ușor prin încălzire sau la tratare cu clorură de aluminiu:

$$ClCO-COCl \xrightarrow[\text{sau } AlCl_3]{\Delta} COCl_2 + CO$$

Astfel, *c. de o.* se utilizează în reacții Friedel-Crafts (de exemplu cu benzenul formînd benzofenonă); în reacții cu compuși diaminici formînd heterocicli ca: hidantoine, derivați de acid barbituric ș.a.; în reacții cu acizii formînd cloruri acide etc. Alte reacții ale *c. de o.* sînt: transformarea trimetilcarbinolului în clorură de *t*-butil; clorurarea de aldehide și cetone; deshidratarea metil-fenil-carbinolului la stiren, a mentolului la mentenă etc.; reacția cu dimetilanilină și $AlCl_3$ conducînd la cristal-violet; transformarea anhidridelor acizilor în clorurile acide corespunzătoare. *C. de o.* se obține în mod uzual în reacția acidului oxalic sau a dietil-oxalatului cu PCl_5. Întrebuințările sale reies din reacțiile importante descrise mai sus.

CLORURI DE ALCHIL, compuși monohalogenați ai alcanilor, conținînd un atom de clor legat de un radical monovalent al unui alcan (alchil).

Proprietăți fizice. În funcție de natura radicalului alchil, proprietățile fizice ale c.de.a. diferă în mod esențial, unele fiind gaze, altele lichide, iar cele cu moleculă mare solide. Proprietățile fizice ale principalilor reprezentanți sînt indicate mai jos. Legătura C—Cl dă naștere în spectrul IR unor benzi la frecvențe mici, cca 600—750 cm^{-1}. În spectrele de masă picurile moleculare *M*, considerate cu intensitate 100, sînt însoțite întotdeauna de picuri $M+2$, de intensitate 31,98% (datorită izotopilor ^{35}Cl și ^{37}Cl și respectiv abundenței acestora); toate fragmentele conținînd clor apar ca dublete situate la două unități de masă, în raport cca 3:1. În spectrul UV tranzițiile $n \rightarrow \sigma^*$ incluzînd electronii neparticipanți ai atomului de clor apar la cca 170—175 nm ($\varepsilon \sim 300$).

Proprietăți chimice. C. de a. fac parte dintre derivații halogenați cu reactivitate „normală", apreciată de regulă după modul de desfășurare a reacției de hidroliză (în acest caz hidroliza decurge relativ ușor, cu hidroxid de sodiu în soluții apoase sau apoase-alcoolice). Cele mai uzuale reacții ale c.de a. sînt substituțiile nucleofile:

$$Y:^- + R-Cl \xrightarrow{SN} Y-R + Cl:^-$$

Aceste substituții, foarte mult studiate din punct de vedere al mecanismului, se pot încadra în două categorii: a) substituții nucleofile unimoleculare (SN_1) și b) substituții nucleofile bimoleculare (SN_2). Factorii uzuali, determinanți, ai modului de desfășurare a reacției sînt: natura radicalului alchil, reactantul nucleofil $Y:^-$ (inclusiv solventul) și natura halogenului (alei clor).

a) Reacțiile SN_1 decurg în două etape: prima, lentă, determinantă de viteză, fiind ionizarea cu formarea unui carbo-

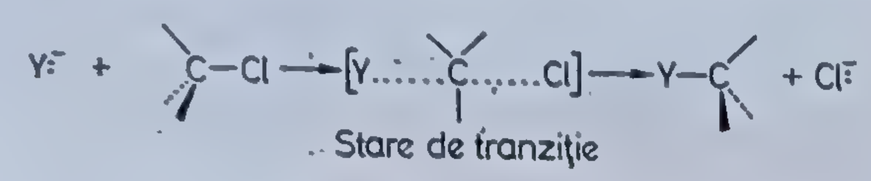
cation R^+ şi a doua, rapidă, de legare a acestui carbocation cu reactantul nucleofil $Y:^-$:

$$R - Cl \xrightarrow{\text{lent}} R^+ + Cl^-$$

$$R^+ + Y:^- \xrightarrow{\text{rapid}} R - Y$$

Atunci cînd reactantul $Y:^-$ este însuşi solventul, reacţiile se numesc solvolize (hidrolize, alcoolize, acidolize etc.). Cinetica reacţiilor SN_1 este de ordinul I, viteza lor fiind independentă de concentraţia reactantului Y. Dizolvantul are un rol esenţial în procesul de ionizare. Studiul ionilor în reacţii solvolitice constituie un capitol major al mecanismelor de reacţie. Un reactant (solvent), Y, slab nucleofil, dar cu putere mare de solvatare a ionilor (etanol, apă, acid formic), favorizează reacţiile SN_1. Acest tip de reacţii sînt mult favorizate de radicali alchil terţiari (de exemplu *terţiar*-butil), întrucît ionii R^+ ce se formează sînt deosebit de stabili (efectul $+I$ al grupelor alchil favorizează ionizarea clorului şi stabilizează carbocationul). Reactivitatea **c. de a.** secundare este mai mică decît a celor terţiare, iar reacţiile SN_1 la **c. de a.** primare sînt practic imposibile. Reacţiile SN_1 sînt uneori inhibate şi prin efecte sterice (imposibilitatea unor carbocationi de a adopta configuraţie plană, de exemplu, tripticen clorurat în poziţia „cap de punte").

b) Reacţiie SN_2 decurg într-o singură etapă cu "atac pe la spate", cu stare de tranziţie, şi inversia configuraţiei (inversie Walden) :



Cinetica acestor reacţii este de ordinul II, forţa motoare fiind formarea noii legături Y—C. Viteza acestor reacţii depinde în mod marcant de nucleofilicitatea reactantului Y (în primă instanţă paralelă cu bazicitatea acestuia) ; reactanţi puternic nucleofili ca HO^- ; RO^- ; RS^- favorizează reacţiile SN_2. Acest tip de reacţii se observă de preferinţă la alchilii primari ; la clorura de *t*-butil sau de neopentil o reacţie SN_2 ar fi imposibilă din motive sterice, grupele metil ecranînd centrul de reacţie şi nepermiţînd atacul pe la spate. Reacţiile *SN* sînt de multe ori însoţite de reacţii de eliminare, conducînd la alchene. Eliminările sînt favorizate la alchilii terţiari şi secundari ; cei primari formează doar cca 10% alchene. Eliminarea de acid clorhidric din **c.de a.** decurge după regula lui Zaiţev, care stipulează formarea preferenţială a alchenei celei mai substituite la dubla legătură. De exemplu :

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xleftarrow{-HCl} \underset{\text{cca 20\%}}{} CH_3-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3 \xrightarrow{-HCl}$$

$$\rightarrow CH_3-CH=CH-CH_3$$

cca 80%

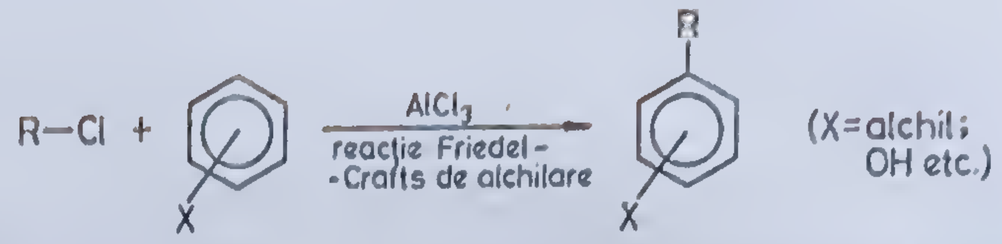
Alte reacţii generale ale **c.de a.** sînt :

$$R-Cl + KCN \xrightarrow{-KCl} R-CN \text{ (nitril)}$$

$$R-Cl + R'O^-Na^+ \xrightarrow{-NaCl} R-O-R' \text{ (eteri)}$$

$$R-Cl + 2\,NH_3 \xrightarrow{-NH_4Cl} R-NH_2 \text{ (amine)}$$

$$R-Cl + Mg \xrightarrow[\text{anhidru}]{\text{eter}} RMgCl \text{ (compuşi organo-magneziені)}$$



Metode de obţinere. Cea mai importantă metodă generală de obţinere este clorurarea directă a alcanilor (la temperaturi de cca 300—600°C, în prezenţă de radiaţii UV sau peste catalizatori de cărbune activ). Reacţiile de acest gen au un mecanism radicalic :

— iniţiere : $Cl_2 \xrightarrow[\text{sau } \Delta]{h\nu} 2\,Cl^\cdot$

— propagare :
$$\begin{cases} Cl^\cdot + R-CH_3 \rightarrow R-CH_2^\cdot + HCl \\ RCH_2^\cdot + Cl_2 \rightarrow RCH_2Cl + Cl^\cdot \end{cases}$$

— întrerupere : $2\,Cl^\cdot \rightarrow Cl_2$

$RCH_2^\cdot + Cl^\cdot \rightarrow R-CH_2Cl$ etc.

De obicei, din astfel de reacţii se obţin amestecuri de compuşi mono- şi policloruraţi, care uneori se pot separa uşor. O altă metodă de obţinere a **c. de a.** este adiţia hidracizilor la olefine, reacţie guvernată de regula lui Markovnikov, care stipulează că atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen al dublei legături. De exemplu :

$$CH_3 \rightarrow CH=CH_2 + H-Cl \rightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-\underset{H}{CH_2}$$

Explicaţia regulii lui Markovnikov rezidă în efectele inductive ale substituenţilor dublei legături, aşa cum se vede în exemplul de mai sus şi în cel de mai jos, care constituie o încălcare formală, dar reală, a regulii lui Markovnikov :

$$F_3C \leftarrow CH=CH_2 + H-Cl \rightarrow F_3C-\underset{H}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}$$

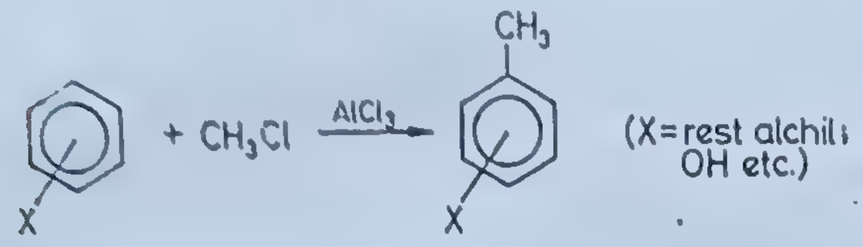
Alte metode de obţinere ale **c.de a.** utilizează reacţiile alcoolilor cu acid clorhidric (reacţii decurgînd după mecanismele SN_1 sau SN_2 descrise mai sus pentru reacţiile inverse) sau cu compuşi cloruraţi de tipul triclorurii de fosfor sau a clorurii de tionil (reacţii decurgînd prin intermediari cu caracter de esteri).

Clorura de metil, CH_3Cl, derivatul monoclorurat al metanului.

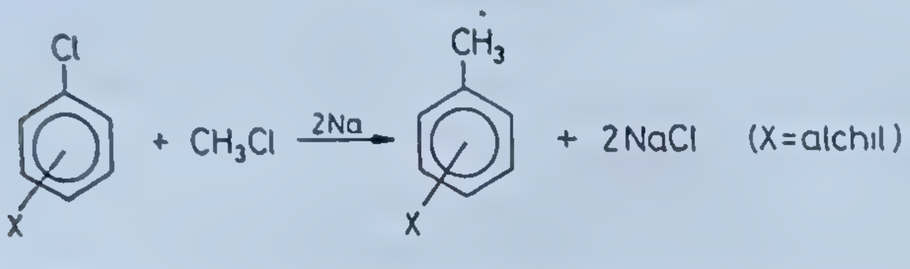
Proprietăţi fizice : gaz incolor cu miros slab eteric ; masa mol. 50,49 ; p.t. −97,7°C ; p.f. −23,9°C ; d_{lichid} 920 kg/m³ ; d_{vapori} 2,307 kg/m³ ; căld. de formare −86,0 kJ/mol ; căld. de vaporizare 21,65 kJ/mol (la p.f.) ; căld. spec. (lichid) 1,595 kJ/kg · K ; căld. spec. (vapori la p.f.) 0,833 kJ/kg · K ; const. dielectrică 12,93 (la −25°C) ; const. dielectrică a vaporilor 1,01 (la −21°C) ; momentul de dipol 1,86 D ; tensiunea superficială $16{,}2\,10^{-3}$ N/m (la 20°C) ; solubilitatea în apă : (g CH_3Cl/kg apă) 9,0 (la 15°C) ; 6,52 (la 30°C) şi 2,64 (la 60°C) ; relativ solubilă în benzen, etanol, acid acetic ; semnale caracteristice în spectrul IR : 732 ; 1015 ; 1355 ; 1455 ; 2966 şi 3042 cm^{-1} ; semnal ^1H—RMN : δ 3,06 ppm ; semnal ^{13}C—RMN : δ 24,9 ppm ; absorbţie UV : λ_{max} ; 173 nm (ε = 2000) în hexan.

Proprietăţi chimice. **c. de m.** este un compus stabil termic (pînă la 400°C) ; cu apa la rece formează un hidrat solid, $CH_3Cl \cdot 6\,H_2O$ (importanţă la instalaţiile frigorifice) ; cu apa la încălzire, în prezenţă de baze, suferă hidroliză (SN_2) formînd metanol ; cu alcoolii suferă alcoolize etc. ; cu aliaj Na/Pb formează tetrametil-plumb, iar cu siliciul formează cloruri de metil-siliciu transformabile în siliconi ; cu amalgamul de sodiu

formează metan şi etan. Alte reacţii caracteristice sînt: metilările de alcoolaţi sau fenolaţi formînd eteri metilici, reacţia cu săruri ale acizilor organici (acetat, benzoat de sodiu) generînd esterii metilici corespunzători; reacţia cu sulfura acidă de sodiu formînd metil-mercaptan (CH_3SH); reacţia cu amoniacul ducînd la un amestec de mono-, di- şi trimetilamină; reacţia cu amine conducînd la amine *N*-metilate; reacţia cu celuloza ducînd la metilceluloză. De mare interes sînt reacţiile de tip Friedel-Crafts (alchilarea inelului aromatic), de exemplu:



şi Fittig-Wurtz (obţinerea de hidrocarburi aromatice substituite cu ajutorul compuşilor organo-metalici), de exemplu:



Alte reacţii ale *c.de m.* sînt: fotooxidarea la dioxid de carbon şi fosgen; clorurarea la clorură de metilen, cloroform şi tetraclorură de carbon; bromurarea la derivaţi polibromuraţi ai metanului; reducerea cu hidrogen şi nichel la 200°C formînd acid clorhidric şi carbon.

Istoric. C.de m. a fost obţinută prima dată în 1835 de Dumas şi Peligot prin încălzirea „oţetului de lemn" cu clorură de sodiu şi acid sulfuric; în 1858 Berthelot o obţine prin clorurarea metanului, iar în 1874 Groves din reacţia metanolului cu acid clorhidric. Ultimele două reacţii constituie azi metode industriale de sinteză ale *c. de m.*

Metode de obţinere. În prezent, *c.de m.* se obţine industrial prin două metode: 1) reacţia metanolului cu acid clorhidric şi 2) clorurarea metanului.

1) Reacţia: $CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$ se poate realiza în fază lichidă, folosind o soluţie de $ZnCl_2$ de 70%, dar mai eficient în fază gazoasă, la 280—350°C, şi $p = 3—6$ bar, peste un catalizator de Al_2O_3 activat (entalpia de reacţie 33 kJ/mol).

2) Reacţia radicalică: $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ este prima etapă din succesiunea de reacţii de clorurare a metanului. Se realizează tehnologic pe cale termică (cea mai des utilizată), fotochimică sau catalitică. Reacţia termică se produce la 350—550°C; $p = 2—4$ bar şi este puternic exotermă (103,5 kJ/mol). Pentru obţinerea *c.de m.* şi evitarea formării produşilor policloruraţi se lucrează cu rapoarte molare CH_4/Cl_2 de cca 4/1 ÷ 5/1; diluarea cu un gaz inert (azot) limitează domeniul de explozie. Acidul clorhidric format în reacţie poate fi folosit (direct ca gaz sau după captarea cu soluţie) în procedeul de sinteză a *c.de m.* din metanol, realizîndu-se o fabricare integrată, prin ambele metode. Obţinerea *c.de m.* din dimetileter sau dimetilsulfat şi acid clorhidric, din metanol şi clorură de fosforil sau triclorură de fosfor, sau din metan şi fosgen nu prezintă interes tehnologic.

Întrebuinţări. C. de m. este un bun solvent (de exemplu pentru produşi naturali sensibili) şi un foarte bun agent de metilare (metil-celuloză, reacţii Friedel-Crafts etc.). Se utilizează în obţinerea siliconilor şi a tetrametil-plumbului. Folosirea sa ca agent frigorific a scăzut cu importanţă în ultimul timp. Transformarea în clorură de metilen prin reacţie fotochimică este interesantă prin marea sa selectivitate.

Analize. C. de m. se analizează uşor gaz-cromatografic. Reacţia sa cu NaI în metanol generează CH_3I care se dozează după metoda Zeissel.

Toxicitate. C.de m. este un compus slab narcotic; are o acţiune lentă asupra sistemului nervos central; concentraţie permisă 50 ppm.

Clorura de etil, C_2H_5Cl, cloroetan, derivat monoclorurat al etanului, obţinut prima dată prin tratarea „spirtului de vin" cu acid clorhidric.

Proprietăţi fizice: gaz incolor, uşor lichefiabil, p.t. —142°C; p.f. +12,2°C; temp. critică 190°C; pres. critică 54 atm; căld. specifică a lichidului 0,348 cal/g (—30°C); căld. specifică a vaporilor 0,22 cal/g (—30°C); căld. de vaporizare 93,7 cal/g (0°C); constantă dielectrică-vapori 1,001365 (23°; 82 mm); moment de dipol 2,02 D; antrenabil cu vapori de apă, miscibil cu majoritatea solvenţilor organici, dizolvă grăsimi, uleiuri, răşini etc.; frecvenţa caracteristică a legăturii C—Cl în spectrul IR 657 cm^{-1}, semnale ^1H—RMN: $\delta = 1,33$ (CH_3) şi 3,47 (CH_2).

Proprietăţi chimice. Este un compus stabil, ce nu se modifică pînă la 100°C în lipsa luminii şi aerului; în prezenţa acestora se transformă oxidativ în acid clorhidric, fosgen, oxid de carbon ş.a. Dă reacţiile uzuale ale *c.de e.*: hidroliză cu etanol apos, reacţie cu amoniacul formînd etilamine, reacţii de transformare în etil-mercaptan, în eteri etilici, reacţii Friedel-Crafts ş.a. Cu aliaj plumb/sodiu formează tetraetil-plumbul.

Metode de obţinere. a) Clorurarea etanului la circa 450°C în prezenţa $Al_2O_3/AlCl_3$ conduce la *c.de e.*, alături de 1,1-dicloroetan, clorură de viniliden şi alţi produşi secundari; se utilizează rapoarte molare etan/clor de cca 3 ÷ 5/1; b) adiţia acidului clorhidric la etenă se poate realiza în fază lichidă, în prezenţa $AlCl_3$ sau, mai modern, în fază gazoasă la 30—50°C, presiune 3—5 bari şi de asemenea cu catalizatori de $AlCl_3$; c) reacţia etanolului cu acid clorhidric se poate de asemenea conduce fie în fază lichidă (cu $ZnCl_2$, $FeCl_3$ sau H_2SO_4) la temperaturi de 110—170°C şi presiune, fie în fază gazoasă, la 200—300°C peste Al_2O_3 sau cărbune activ. Alte metode, cu importanţă limitată, permit obţinerea *c.de e.* din dietilsulfat şi acid clorhidric, din clorură de vinil prin hidrogenare din etanol şi clorură de tionil, din 1,2-dicloroetan şi etenă prin metateză (rezultînd şi clorura de vinil).

Întrebuinţări. Principalele utilizări ale *c.de e.* sînt: obţinerea tetraetil-plumbului, agent de etilare (etil celuloză); obţinerea etil-mercaptanului (odorant în gazul metan); obţinerea etilbenzenului, solvent de extracţie, solvent pentru sulf şi fosfor, agent frigorific, anestezic local („kelen").

Toxicitate. C.de e. este mai puţin toxică decît clorura de metil: în concentraţii de cca 3% este un narcotic cu efect scurt: are acţiune de anestezic local; concentraţia admisibilă 1000 ppm.

Clorura de propil, $CH_3(CH_2)_2Cl$, 1-cloropropan, lichid incolor, p.t. —122,8°C; p.f. 46,5°C; d_4^{20} 0,8910; n_D^{20} 1,38838; temp. critică 230,05°C; pres. critică 45,18 atm; constanta dielectrică 7,70 (20°C); constanta dielectrică a vaporilor 1,0144 (la 17,3°C şi 1 atm); momentul de dipol 2,11 D; solubilitatea în apă 0,232 g în 100 ml apă la 12,5°C; formează un azeotrop cu metanolul p.f. 40,5°C (conţinut 90,5% *c.de p.*); frecvenţe caracteristice în spectrul IR: 648 şi 730 cm^{-1}; semnale ^1H—RMN: δ, ppm, 1,06 (CH_3); 1,81 (CH_2 central) şi 3,47 (CH_2—Cl). Reactivitatea chimică este cea a unui derivat halogenat alifatic. Obţinută prima dată de Schorlemmer, în 1869, prin clorurarea propanului în prezenţa iodului, *c.de p.* se obţine astăzi uzual prin reacţia alcoolului *n*-propilic cu acid clorhidric (catalizatori de Al_2O_3 la 420°C sau C activ la 250—280°C). Are o acţiune slab narcotică.

Clorura de izopropil $CH_3CHCl—CH_3$, 2-cloropropan, lichid incolor; p.t. —117°C; $p.f._{760}$ 36,5°C; d_4^{20} 0,859; n_D^{20} 1,3781; viscozitatea $3,2 \times 10^{-4}$ Pa·s (20°C); constanta dielectrică 0,52 (25°C); momentul de dipol 2,16 (2,18)D; solubilitatea în apă 0,342 g în 100 ml apă (la 12,5°C); formează azeotrop cu apa, p.f. 33,6°C (conţine 98,8% *c.de i.*); frecvenţa legăturii C—Cl în spectrul IR: 611 cm^{-1}; semnale H—RMN: δ,

ppm, 1,55 (CH_3) și 4,14 (CH). Reacțiile chimice ale *c. de t.* sînt cele ale unui derivat halogenat cu reactivitate normală. Principalele căi de sinteză sînt : a) reacția izopropanolului cu acid clorhidric (prima metodă de sinteză, Linnemann, 1865) și b) adiția acidului clorhidric la propenă, realizabilă în fază lichidă la presiunea atmosferică sau în fază gazoasă peste Al_2O_3 ; c) C activ etc. Reacția *n*-propanolului cu acid clorhidric dă naștere, alături de clorură de propil, și clorurii de izopropil. Principalele întrebuințări sînt în reacția Friedel-Crafts (izopropilbenzen) și cele legate de calitățile sale de solvent pentru uleiuri, grăsimi etc.

Clorura de n-butil, $CH_3-(CH_2)_3-Cl$, 1-clorobutan, lichid incolor, combustibil, p.t. −123,1°C ; p.f. 78,6°C ; d_4^{20} 0,8865 ; n_D^{20} 1,4025 ; căld. de formare −180 kJ/mol (298 K) ; căld. de vaporizare 33,1 kJ/mol (298 K) ; viscozitatea $4,5\times10^{-4}$ Pas ; presiunea de vapori 20 mbar (10,5°C), 665 mbar (65,5°C) ; azeotrop cu apa p.f. 68,1°C (conține 6,6% apă) ; solubilitatea în apă 0,066 g în 100 ml apă la 12,5°C ; dizolvă uleiuri, grăsimi ; momentul de dipol 2,16 D ; frecvențele grupei C—Cl în spectrul IR : 649 și 730 cm^{-1}. Reactivitatea chimică este cea obișnuită în seria **c. de a.** ; hidroliza cu alcool apos este relativ lentă ; alături de reacțiile uzuale se mai pot menționa : reacția cu magneziu și trioxid de arsen conducînd la tributilarsină ; clorurarea la lumină conducînd la un amestec de diclorobutani izomeri. Se prepară din *n*-butanol și acid clorhidric (prima metodă de sinteză, Lieben și Rossi, 1871) cu sau fără $ZnCl_2$ sau PCl_5, prin clorurarea *n*-butanului peste Al_2O_3 la 200°C (produs secundar 2-clorobutanol) sau prin reacția *n*-butanolului cu clorură de tionil. Se utilizează ca solvent, agent de alchilare și intermediar în sinteza unor fungicide.

Clorura de t-butil, $(CH_3)_3C-Cl$, 2-cloro-2-metilpropan, lichid incolor miscibil cu majoritatea solvenților organici ; p.t. −25,2°C ; p.f. 50,7°C ; d_4^{20} 0,8435 ; n_D^{20} 1,3856 ; presiunea de vapori 27 mbar (−32°C) ; 874 mbar (46,6°C) ; căld. de formare −212 kJ/mol (298 K) ; căld. de vaporizare 28,9 kJ/mol ; viscozitatea $5,1\times10^{-4}$ Pas (20°C) ; azeotrop cu metanol p.f. 43,75°C (conținut 90% *c. de t-b.*) ; frecvența legăturii C—C în spectrul IR : 570 cm^{-1} ; semnal ^1H—RMN : δppm 1,60. Reacția de hidroliză, mult studiată cinetic, decurge foarte ușor. Prin încălzire la 160°C peste oxid de toriu se transformă în izobutenă și acid clorhidric. A fost obținută pentru prima dată de Butlerov, în 1867, prin clorurarea $(CH_3)_3CH$. Se obține industrial din reacția alcoolului *t*-butilic cu acid clorhidric apos conc. ori gazos sau prin adiția acidului clorhidric la izobutenă (în fază gazoasă la cca 100°C cu catalizator Al_2O_3 sau în gheață fără catalizator). Se întrebuințează în special în reacții Friedel-Crafts (pentru obținerea *t*-butilbenzenului, a *t*-butilfenolului) și la obținerea unor odorante. Are oarecare efect insecticid.

Clorura de izobutil, $(CH_3)_2CH-CH_2Cl$, 1-cloro-2-metilpropan, lichid incolor, p.t. −131,2°C ; p.f. 68,4°C ; d_4^{20} 0,878 ; n_D^{20} 1,982 ; presiunea de vapori 168 mbar (20°C) ; căld. de formare −191 kJ/mol (298 K) ; căld. de vaporizare 31,8 kJ/mol (298 K) ; viscozitatea $4,6\times10^{-4}$ Pas (20°C) ; solubilitatea în apă 0,092 g în 100 ml apă la 12,5°C ; azeotrop cu *n*-propanolul, p.f. 67,7°C (conține 78% *c. de i.*). Se obține din alcool izobutilic și acid clorhidric (prima metodă de sinteză, Linnemann, 1872) sau din izobutanol și triclorură de fosfor. Prin încălzire, mai ușor peste catalizatori ($ThCl_4$), se transformă în clorură de *t*-butil. Se utilizează în reacții Friedel-Crafts, produșii de reacție avînd scheletul transpus (*t*-butilbenzen).

Clorura de sec-butil, $CH_3-CH_2-CHCl-CH_3$, 2-clorobutan, compus halogenat optic activ ; forma racemică : p.t. −131,3°C ; p.f. 68,25°C ; d_4^{20} 0,87323 ; n_D^{15} 1,3994 ; frecvențele legăturii C—Cl în spectrul IR : 609,628 și 671 cm^{-1}. Forma optic activă : α_D^{20} 8,47°C ; p.t. −140,5°C ; p.f. 68,3°C ; d_4^{20} 0,8721 ; n_D^{20} 1,3966 ; pres. de vapori 65 mbar (0°C) ; 380 mbar (40°C) ; căld. de formare −193 kJ/mol (298 K) ; căld. de vaporizare 31,4 kJ/mol (298 K) ; viscozitate $3,6\times10^{-4}$ Pas (20°C). *C. de s.b.* este un bun solvent pentru uleiuri și grăsimi. Se poate obține din *sec*-butanol și acid clorhidric (prima metodă de preparare, Estreicher, 1900).

Cloroparafine, denumire generică pentru amestecul de produși de clorurare (termică, fotochimică sau catalitică) a *n*-alcanilor. Prima reacție de acest gen a fost realizată în 1840 de J. B. Dumas, fiind totodată prima reacție de substituție a alcanilor. Amestecul de produși de clorurare conține majoritar monocloroalcani doar la efectuarea reacției cu raporturi molare mici clor/alcan (de exemplu : 58% monocloroalcani la raport 1/1 și 85% la raport molar 0,3/1). Utilizarea practică majoră a *c.* este transformarea lor în detergenți prin intermediul alchilbenzenilor corespunzători (reacție Friedel-Crafts) și a acizilor sulfonici ai acestora din urmă.

COACERVARE, proces de separare a unei soluții monofazice de compuși macromoleculari ionici sau neionici, în două faze lichide ce se află în echilibru, una bogată în polimer și una foarte săracă în polimer. Faza bogată în polimer este denumită coacervat. **C.** poate fi indusă prin schimbarea proprietăților solventului, ca urmare a modificării temperaturii, a adausului de nesolvenți, de electroliți etc. În aceste cazuri se vorbește de o **c.** simplă. **C.** prin modificarea temperaturii poate fi produsă atît ca urmare a micșorării temperaturii, cînd separarea are loc la o temperatură critică superioară (TCS) (fig. 1, a), cît și prin mărirea temperaturii, cînd separarea are loc la o temperatură critică inferioară (TCI) (fig. 1,b).

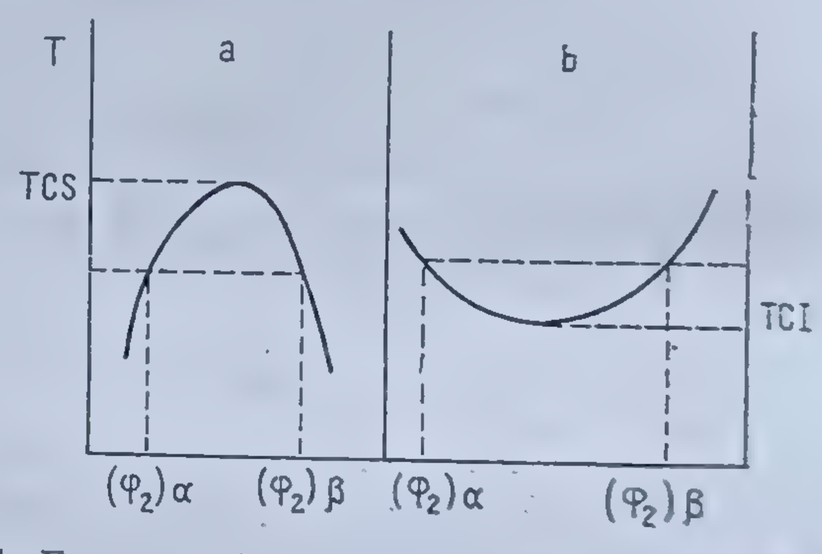


Fig. 1. Fenomene de separare de fază în soluții de polimeri neionici (formarea de coacervate cu compoziția $(\varphi_2)_\alpha$ și $(\varphi_2)_\beta$).

Faza bogată în polimer, de compoziție $(\varphi_2)_\beta$, se prezintă sub formă de picături de dimensiuni microscopice, cu densitate mai mare decît faza săracă $(\varphi_2)_\alpha$. Cu timpul, are loc o separare în două faze macroscopice, ca urmare a coagulării particulelor fazei bogate. **C.** soluțiilor de polimeri ionici (a polielectroliților) este un fenomen mult mai complex. În aceste sisteme, **c.** poate avea loc, pe lîngă intervenția factorilor deja amintiți, și ca urmare a formării unei combinații chimice în urma unei reacții între polielectroliți avînd sarcini de semne opuse. În aceste cazuri se formează **c.** complexe, dacă cel puțin unul din polielectroliți este un amfolit. Exemplul clasic de **c.** complexe îl reprezintă gelatina (polielectrolit încărcat pozitiv) și guma arabică (un polielectrolit încărcat negativ). Formarea **c.** complexe a fost folosită ca ipoteză pentru explicarea apariției primelor forme de viață pe Pămînt.

Bibl. : Bungenberg de Jong, H. G., în Kruyt H. R., *Colloid Science*, vol. II, Elsevier Publishing Company, New York, 1949 ; Oparin, I. A., Gladilin K. L., „Biosystems", *12*, 133, 1980 ; Tompa, H., *Polymer Solutions*, Butterworths, London, 1956.

COAGULARE, fenomen prin care particulele unui sistem dispers se ciocnesc şi se unesc în agregate mai mari, ca urmare a mişcării browniene. Gradul de dispersie al sistemului scade, obţinîndu-se în final un sistem macroeterogen cu suprafaţa de separaţie a fazelor minimă. Fenomenul este caracteristic sistemelor coloidale, respectiv dispersiilor liofobe (soluţii coloidale sau suspensii) care pot fi de natură anorganică sau organică (v. şi *Dispersii*). Spre deosebire de soluţiile moleculare, sistemele coloidale sînt heterogene şi instabile din punct de vedere termodinamic, posedînd o interfaţă între particule şi mediul de dispersie care tinde spontan să scadă. În majoritatea cazurilor agregarea particulelor fazei disperse este ireversibilă. Datorită tendinţei naturale spre distrugere, sistemele disperse liofobe se caracterizează printr-o anumită *stabilitate*, termen prin care se defineşte capacitatea de a-şi menţine neschimbate în timp proprietăţile iniţiale. Deoarece stabilitatea naturală a dispersiilor liofobe este foarte redusă, ca trebuie conferită artificial şi din această cauză sistemele disperse se numesc şi *sisteme stabilizate*. Stabilitatea este asigurată prin introducerea unui *stabilizator* care poate acţiona electrostatic sau steric, împiedicînd sau întîrziind unirea particulelor fazei disperse şi separarea lor prin sedimentare. Asigurarea stabilităţii pe cale electrostatică se datoreşte formării stratului dublu electric (v. şi *Potenţial electrocinetic*) pe suprafaţa particulelor coloidale. Ca urmare, se asigură respingerile electrostatice dintre particulele încărcate, prevenind coagularea lor. Factorii care vor micşora încărcarea electrică a particulelor conduc la micşorarea stabilităţii, creînd condiţiile ca particulele fazei disperse să se apropie pînă la distanţe la care se manifestă forţele de atracţie van der Waals. Interacţiunea dintre cele două forţe, respingerea electrostatică şi atracţia van der Waals determină stabilitatea sistemului dispers. Conform teoriei DLVO (Dereaghin, Landau, Verwey, Overbeek), energia totală de interacţiune V este dată de suma algebrică dintre potenţialul de respingere electrostatică V_R şi potenţialul de atracţie datorat forţelor van der Waals V_A (fig. 1). Pentru particule sferice de rază a, avînd distanţa R între centre, energia totală de interacţiune este redată de relaţia:

$$V = \frac{\varepsilon\, a\, \psi_\delta^2 \exp(-\tau u)}{u+2} - \frac{A}{12\, u}$$

unde ε este constanta dielectrică a mediului; ψ_δ — potenţialul electric superficial considerat egal cu potenţialul electrocinetic; $\tau = \chi a$, unde $\chi^2 = \frac{4\pi e^2 \Sigma n_i v_i^2}{\varepsilon k T}$,

n_i fiind numărul de ioni pe cm³ a speciei i de valenţă v_i;

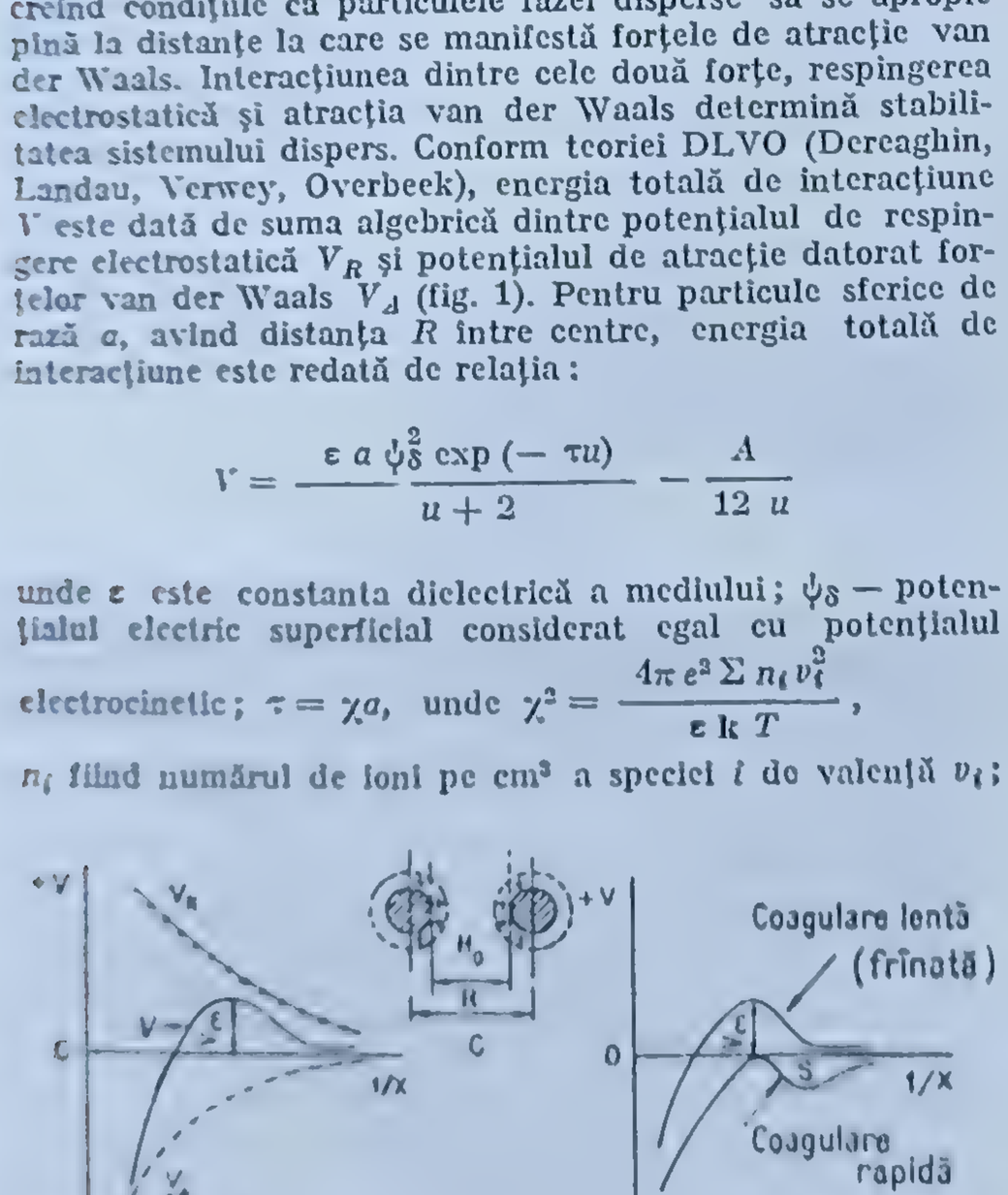


Fig. 1.

e — sarcina elementară exprimată în coulombi şi k — constanta lui Boltzmann; A este constanta Hammaker dată de suma interacţiilor prin forţe fizice dintre particule, iar u reprezintă raportul distanţei dintre particule şi rază $u = H_0/a$ (fig. 1 c). Forma curbei totale de interacţiune depinde de mărimea potenţialului electric superficial şi de produsul $\tau = \chi a$. Dacă rezultanta V este pozitivă, c. este posibilă numai dacă energia cinetică a particulelor depăşeşte bariera de potenţial maximă V_m, astfel încît interacţiunea se transformă în atracţie. În aceste cazuri se realizează o *coagulare lentă* (fig. 1 b). În absenţa respingerilor electrostatice, V_m este zero sau negativ şi orice ciocnire dintre particule conduce la c., procesul numindu-se *coagulare rapidă* (fig. 1 b). Independent sau împreună cu *factorul electrostatic* mai poate interveni *factorul steric*, ca rezultat al procesului de adsorbţie a moleculelor stabilizatorului — care pot fi molecule amfifile sau substanţe polimerice — pe suprafaţa particulelor coloidale, cu formarea unui înveliş protector care acţionează ca o „barieră mecanică" în calea coliziunii particulelor. Factorul electric de stabilizare este efectiv numai pentru dispersiile în mediu apos, în timp ce factorul steric este efectiv atît pentru dispersiile apoase, cît şi neapoase. În literatura mai veche efectul steric de stabilizare este întîlnit sub denumirea de „acţiune protectoare". Agenţii care produc c. se numesc *coagulanţi*.

Cinetica coagulării. Procesele de c. se produc mai lent sau mai rapid, în funcţie de acţiunea protectoare a peliculelor superficiale. În general, viteza cu care aceste procese se desfăşoară variază în limite foarte largi şi chiar în sistemele considerate practic „stabile", o c. foarte lentă este inerentă. Cu alte cuvinte, fenomenele denumite de „îmbătrînire" nu pot fi niciodată oprite. Viaţa unui sistem coloidal poate varia de la secunde la zeci de ani. Astfel, de exemplu, solurile hidrofobe de iodură de argint sau sulfură de arsen sînt foarte stabile şi pot fi păstrate timp de mai mulţi ani, ferite de prezenţa electroliţilor. După cum s-a arătat, c. sistemelor disperse este rezultatul ciocnirii particulelor fazei disperse, ca urmare a mişcării browniene. Fiind un proces bimolecular, viteza de scădere a numărului N de particule este dată de relaţia:

$$-\frac{dN}{dT} = k N^2$$

în care k este constanta de viteză a procesului de c. şi este egală cu $k_0 e^{-E/RT}$, unde E este energia de activare a procesului. Cînd între particule nu se manifestă forţe de respingere, energia de activare este nulă, toate ciocnirile vor conduce la unirea particulelor şi viteza procesului este controlată de difuzie. Acest tip de c. este rapidă. Teoria cineticii c. rapide a fost emisă de Smoluchowski (1917), care a propus pentru sistemele monodisperse de particule sferice relaţia:

$$-\frac{dN}{dt} = 8\pi D R N^2,$$

unde N este numărul de particule, R — distanţa dintre centrele celor două particule sferice, iar D — constanta de difuzie a particulelor. Pentru particule de rază a, $R = 2a$ şi, exprimînd constanta de difuzie prin relaţia Einstein, funcţie de raza a: $D = kT/6\pi\eta a$, unde k este constanta Boltzmann şi η — viscozitatea dinamică a mediului de dispersie, rezultă:

$$k_0 = 8\pi RD = \frac{8kT}{3\eta} = 1{,}08 \cdot 10^{-11}\,m^3 \cdot s^{-1}$$

Prin urmare, forţele de atracţie încep să acţioneze numai cînd particulele se apropie unele de altele la distanţe foarte mici, la care energia de atracţie moleculară devine mult mai mare decît mişcarea termică. Teoria lui Smoluchowski explică c. solurilor monodisperse şi se aplică numai la c. rapidă. H. Müller a elaborat o teorie similară pentru a explica c. sistemelor polidisperse, demonstrînd că particulele cu dimensiuni diferite se pot agrega mai rapid decît particulele de

aceeași dimensiune. C. sistemelor disperse în prezența unei bariere de respingere se transformă într-o c. lentă, viteza depinzînd de mărimea barierei energetice de respingere V_m. În aceste condiții, frecvența ciocnirilor efective este redusă cu un factor W, numit *factor de stabilitate* sau *de frînare*. Viteza procesului este dată de relația :

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{k_0 N^2}{W}$$

Factorul de stabilitate W indică scăderea vitezei de c., adică a vitezei de micșorare a numărului de particule a unui sistem dispers în prezența unei bariere energetice de respingere, comparativ cu același sistem în absența barierei de respingere (c. rapidă). Prin urmare, acest factor este o măsură a creșterii stabilității unui sistem dispers sau a „rezistenței" la c. în prezența unui element stabilizator (efect de respingere între particule).

Adausul de electroliți produce c. sistemelor disperse liofobe datorită efectului ionului de semn contrar sarcinii particulei coloidale. Efectul electroliților se caracterizează prin concentrația minimă la care are loc c. rapidă (evidentă), numită *concentrația critică de coagulare* (c.c.c.). Prin creșterea concentrației electrolitului are loc micșorarea respingerii electrostatice, procesul de c. devine tot mai rapid și W scade, tinzînd spre unitate, odată cu atingerea c.c.c. (fig. 2). Peste această concentrație, c. devine rapidă, controlată cinetic. Efectul unui agent stabilizator poate fi exprimat prin creșterea factorului de stabilitate. Reprezentarea factorului de stabilitate W sau a mărimii proporționale cu acesta $\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{t\to 0}$, funcție de concentrația electrolitului coagulant, permite determinarea c.c.c. (fig. 2) drept concentrația la care c. devine un proces rapid, independent de concentrația electrolitului (începutul dreptei orizontale). Aplicarea teoriei DLVO relevă faptul că c.c.c. a contraionilor mono-, di- și trivalenți față de același sol trebuie să se găsească în rapoartele: $C_1 : C_2 : C_3 = (1/1^6) : (1/2^6) : (1/3^6)$ cunoscută și sub numele de *legea inversului puterii a șasea* sau *regula Schulze-Hardy*.

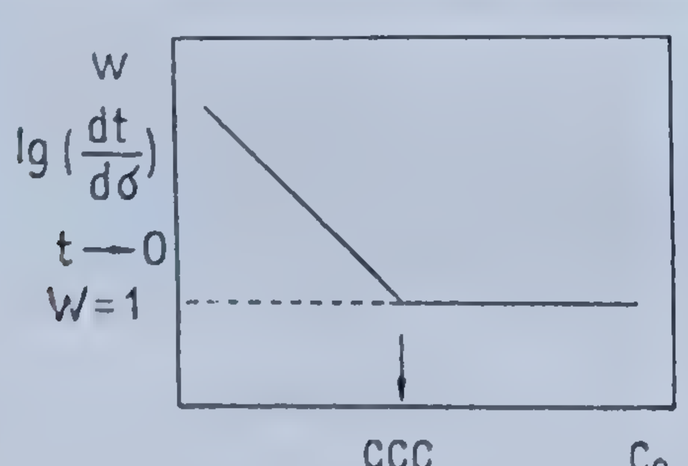


Fig. 2.

Deși experimental s-au constatat unele abateri de la aceste prevederi teoretice, rezultatele concordă satisfăcător, în special pentru contraionii mono- și bivalenți. O reprezentare în coordonatele lg c.c.c., funcție de valența contraionului coagulant, conduce la o dreaptă. De asemenea, s-a pus în evidență o dependență a puterii coagulante de natura contraionului, stabilindu-se serii liotrope de cationi (serii Hofmeister):

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs \text{ sau } Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$$

ceea ce evidențiază creșterea capacității coagulante cu creșterea polarizabilității. Pentru solii pozitivi, ordinea de creștere a capacității de coagulare merge paralel cu volumul anionului (c.c.c. descrește în același sens): $I^- > Br^- > Cl^-$. C. cu amestecuri de electroliți avînd contraioni de aceeași valență este însoțită, adesea, de fenomene de sensibilizare sau antagonism. Aceste efecte dispar în majoritatea cazurilor dacă în loc de concentrațiile electroliților coagulanți se folosesc activitățile corespunzătoare. Uneori fenomenele de antagonism sînt rezultatul formării unor combinații complexe cu participarea contraionilor coagulanți și micșorarea valenței acestora. Astfel, la c. dispersiilor încărcate negativ cu amestecuri de K_2SO_4 și $Al(NO_3)_3$ are loc un efect antagonist, ca urmare a complexării ionilor Al^{3+} de către ionul sulfat, cu formarea speciei monovalente $AlSO_4^-$ (Stryker și Matijević, 1969). Stabilitatea și c. sistemelor coloidale prezintă o mare importanță practică în biologie, agricultură, geologie, tehnologii. C. este folosită curent într-o serie de procese industriale care impun îndepărtarea dispersiilor (industria zahărului, a celulozei și hîrtiei, lacuri și vopsele, industria minieră, fermentativă etc.) precum și la purificarea apelor.

Bibl.: Chifu, E. *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Mîndru, I. și Leca, Minodora, *Chimia macromoleculelor și a coloizilor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977; Voyutsky, S., *Colloid Chemistry*, Mir Publ., Moskva, 1978.

COALESCENȚĂ, contopirea picăturilor dintr-o emulsie. Fenomenul este spontan și se obțin picături tot mai mari care, în final, conduc la spargerea emulsiei, cu separarea lichidelor componente (desemulsionare). În fenomenul de spargere a emulsiei (v. *Emulsii*) se deosebesc două procese, diferite din punct de vedere cinetic: *alipirea* sau *floculareа* picăturilor în agregate care se ridică la suprafață dacă densitatea fazei disperse este mai mică decît a mediului de dispersie. Picăturile din agregat își conservă dimensiunea inițială, fiind separate una de alta prin pelicule a căror grosime este de cca 100 Å sau mai mare; *contopirea* picăturilor datorită c., cu ruperea peliculelor din interiorul agregatului, ceea ce conduce la separarea celor două lichide. După van den Tempel (1957), primul proces este de ordinul II, fiind determinat de ciocnirile „bimoleculare" ale picăturilor, conform teoriei lui Smoluchowski (v. și *Coagulare*). Numărul n al agregatelor existente la timpul t este dat de ecuația :

$$n = \frac{n_0}{1 + k n_0 t} \qquad (1)$$

unde n_0 este numărul inițial de picături, iar k — constanta de viteză (care în cazul coagulării rapide a unui sol monodispers are valoarea : $k = 8\pi DR \simeq 10^{-11} cm^3 \cdot s^{-1}$). O mărime importantă din punctul de vedere al stabilității emulsiilor este *viteza de* c. Dacă faza dispersă are volumul φ repartizat în n picături, volumul mediu al unei picături va fi: $\bar{V} = \varphi/n$. Viteza de c. se definește drept variația volumului mediu al picăturii în unitatea de timp : $v = d\bar{V}/dt$. Această viteză se poate măsura experimental, de exemplu dacă se cunoaște volumul total al fazei disperse din micșorarea numărului de picături cu timpul. Luînd în considerare premisele teoriei cinetice a coagulării rapide a lui Smoluchowski, Davies (1957) arată că viteza de c. a emulsiei U/A este dată de expresia :

$$v_1 = c_1 \exp\left\{-\frac{B\psi_0^2 + 0\Sigma E_h}{RT}\right\} \qquad (2)$$

unde ψ_0 este potențialul electric al suprafeței picăturilor, ΣE_h — energia de hidratare a tuturor grupelor polare din molecula emulgatorului cu care s-a stabilizat emulsia, 0 — gradul de acoperire a suprafeței cu stabilizator, B — o constantă numerică, a cărei valoare este de obicei 0,24, iar c_1 — un factor de coliziune egal cu $k\varphi$, k fiind constanta de viteză.

Conform factorului electrostatic de stabilizare, picăturile emulsiei U/A au o încărcare electrică superficială şi la producerea e. între două picături de ulei trebuie învinsă bariera energetică de natură electrostatică (termenul $B\psi_0^2$) şi simultan îndepărtată apa de hidratare de la suprafaţa picăturilor (termenul $0\Sigma E_h$). În cazul emulsiei inverse A/U, e. are loc atunci cînd se contopesc picăturile de apă. Ele sînt separate prin catenele hidrocarbonate ale emulgatorului de pe suprafaţa lor. Viteza de e. a emulsiei A/U este :

$$v_2 = c_2 \exp\left\{-\frac{2n0E_{CH_2}}{RT}\right\} \qquad (3)$$

în care c_2 este factorul de coliziune dintre picăturile de apă, E_{CH_2} — bariera energetică pe care o ridică fiecare grupă $-CH_2-$ la trecerea în apă, n — numărul de grupe CH_2 din fiecare lanţ hidrocarbonat al moleculei de emulgator, 0 avînd aceeaşi semnificaţie ca mai sus. În procesul de emulsionare a două lichide se formează întotdeauna simultan ambele tipuri de emulsii (U/A şi A/U). Stabilă este numai una dintre ele şi aceasta se explică prin diferenţa vitezelor de e. Dacă $v_2/v_1 \gg 1$ se obţine emulsia U/A, viteza v_2 de e. a emulsiei inverse fiind mare comparativ cu v_1. În mod asemănător, dacă $v_2/v_1 \ll 1$ se obţine emulsia A/U. În lumina teoriei DLVO (Dereaghin, London, Verwey, Overbeek), de stabilitate a sistemelor disperse liofobe, cînd două picături se apropie una de cealaltă, forţa F care acţionează asupra lor este dată de relaţia :

$$F = F_H + F_{DL} - F_{VW} + (F_{CB} - F_{CF}) \pm F_G \qquad (4)$$

unde : F_H este forţa hidrodinamică care cauzează curgerea fazei continue între picături şi deformarea suprafeţelor lor din cauza presiunii dezvoltate între ele, F_{DL} este repulsia electrostatică a stratului dublu, F_{VW} — forţa de atracţie van der Waals, $F_{CB} - F_{CF}$ este mişcarea de viteză produsă de faza continuă şi F_G — forţa datorită gravitaţiei. Probabilitatea de e. a picăturii se consideră a fi mai mare în acele puncte în care forţa F are valoarea maximă. Totodată, trebuie luat în considerare şi efectul Marangoni, care apare ca rezultat al mişcării moleculelor filmului dintre picăturile emulsiei, cauzată de gradienţii de presiune interfaciali ; această mişcare va antrena filmul adiacent către sau de la punctele de contact ale picăturilor dispersate. Cînd începe procesul de e. se produce o compresiune a monostratului adsorbit, creîndu-se astfel o barieră energetică care va fi depăşită numai de picăturile care se ciocnesc cu suficientă energie cinetică. Această energie este independentă de mărimea picăturii, depinde numai de distanţa dintre picături şi de modulul de compresibilitate superficial. Fenomenul de e. poate duce la spargerea unei emulsii (desemulsionare), precum şi la inversiunea ei. Schema din figura 1 (Davies) redă sugestiv deosebirea dintre cele două transformări. Dacă ambele viteze de e. sînt mari, în sistem nu este stabilă nici una dintre cele două tipuri de emulsii şi se produce spargerea (cf. a—b—c—d din figura 1). Cînd $v_1 \gg v_2$ emulsia iniţială U/A se inversează (a—b—e—f), deoarece emulsia A/U devine mai stabilă. Datele experimentale sînt în bună concordanţă cu valorile calculate pe baza expresiilor (2) şi (3). De exemplu pentru o emulsie U/A stabilizată cu stearat de calciu s-a evaluat $v_1 \simeq c_1$, în timp ce $v_2 \simeq 10^{-7}c_2$. În tehnică, problema spargerii emulsiilor nedorite — desemulsionarea — este deosebit de importantă. Astfel, în turbinele cu aburi vaporii de apă antrenează uleiul de uns şi formează o emulsie nedorită U/A, iar în procesul de forare al sondelor se formează emulsii de apă în petrol. Se cunosc diferite metode de desemulsionare : mecanice, chimice, electrice. De exemplu, prin adaosul unui reactiv convenabil se măreşte viteza de e. a emulsiei date, ceea ce conduce la spargerea ei. Ridicarea temperaturii pînă la cca 70°C determină spargerea majorităţii emulsiilor. În industria petrolului sînt mult folosite metodele electrice.

C. *limitală* este un fenomen prin care viteza de e. a unei emulsii scade şi tinde către zero atunci cînd dimensiunea particulelor se apropie de o mărime uniformă, limită. Fenomenul a fost observat în cazul emulsiilor stabilizate cu solide fin divizate (Hardy, 1928) şi studiat la emulsii de stiren în apă stabilizate cu substanţe tensioactive (Wiley, 1954). S-a considerat că stabilitatea unei particule depinde de cantitatea de emulgator adsorbit la interfaţă. Stabilitatea maximă o vor prezenta acele particule la care tendinţa emulgatorului de a trece de la interfaţă în apă este minimă. Stabilitatea este funcţie şi de diametrul particulei (D) care este exprimat de relaţia : $D = \pi d\, Vh/kw$, în care V este volumul fazei uleioase, h, d şi w sînt diametrul, densitatea şi masa particulei de emulgator, iar k — raportul dintre volumul particulei ude şi volumul particulei uscate. Un rol important îl joacă concentraţia emulgatorului.

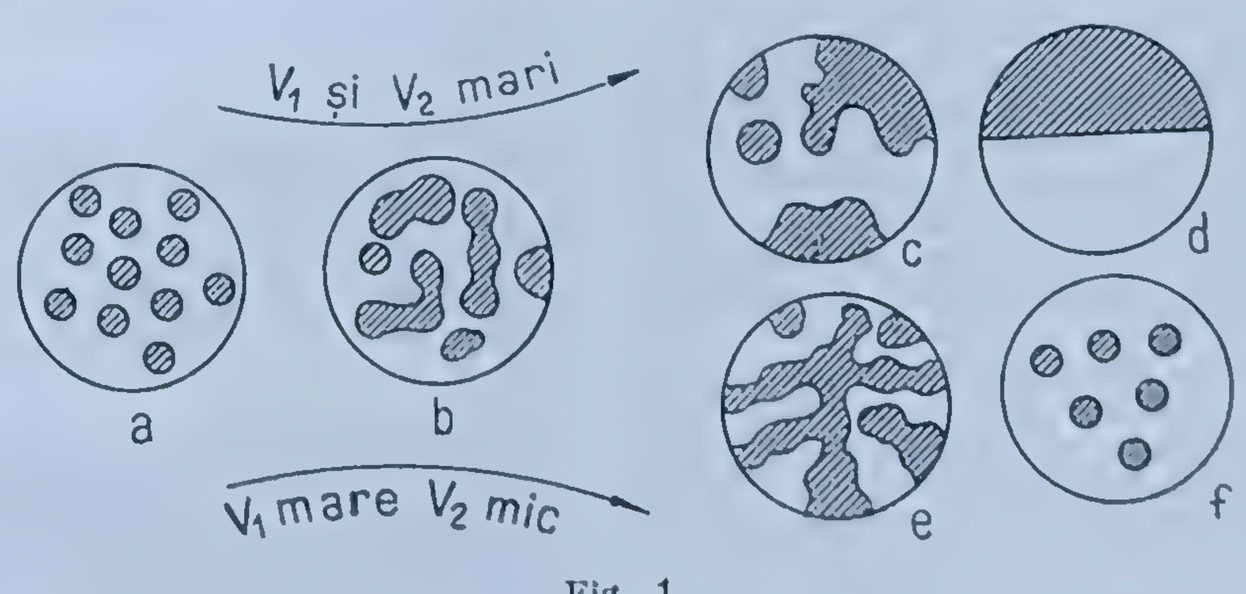


Fig. 1.

Bibl. : Becher, P., *Emulsions. Theory and Practice*, Reinhold Publ.Corp., New-York, 1957 ; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.

COBALT, Co, element chimic, metal tranziţional din triada fierului, Z 27, A 58,93. Se cunosc doi izotopi stabili cu masele atomice 57 (0,2%), respectiv 59 (99,8%), precum şi cinci izotopi artificiali radioactivi. Are densitatea d 8,83, căldura specifică 0,0827, p.t. 1 480°C, p.f. 3 100°C. C. a fost obţinut de chimistul suedez Georg Brandt (1735) din smaltină ; Bergman (1780) l-a studiat proprietăţile. Este un element puţin răspîndit în scoarţa pămîntului (clark 1.10^{-3}—4.10^{-3}%). Se găseşte în minereuri alături de nichel. Dintre cele mai importante minerale de c. pot fi menţionate : *cobaltina* (Co,Fe)AsS, *smaltina* $CoAs_3$, *cobaltipirita* $CoAsS$, *cobaltpentlanditul* (Co, Ni, Fe)$_9S_8$. C. metalic a fost identificat în meteoriţi în proporţie de 0,5—2,5%.

Obţinere. Extragerea c. din minereuri este un proces complex, avînd în vedere faptul că se găseşte în concentraţii mici,

este însoțit de alte metale și, în final, trebuie separat de nichel. După concentrarea minereurilor prin separare magnetică sau flotație, concentratele se prelucrează prin procedee piro- și hidrometalurgice. Procedeele pirometalurgice constau în topirea concentratelor cu cocs și calcar. Mata astfel obținută se tratează cu H_2SO_4, pentru solubilizarea metalelor sub formă de sulfați, din care c. se separă sub formă de carbonat, care se calcinează la oxid; oxidul de c. se reduce la metal cu cărbune de lemn, în cuptor electric, sau cu aluminiu. Procedeele hidrometalurgice constau în levigarea minereurilor sau concentratelor cu acizi sau soluții apoase amoniacale. Din soluții de clorură sau sulfat de c., acesta se obține prin electroliză. Rafinarea c. se poate face electrolitic, în celule cu diafragmă pentru separarea spațiului anodic (soluție ce conține 3 g/l acid liber) de cel catodic (soluție neutră); pe catod (oțel inoxidabil) se depune c. de puritate 99,76 %.

Proprietăți. În stare compactă, c. este un metal dur, alb-argintiu, cu nuanță slab roșcată; poate fi polizat și lustruit. Cristalizează într-o rețea hexagonal compactă (α—Co), respectiv cubică cu fețe centrate (β—Co). Transformarea α—Co$\rightleftarrows$β—Co are loc la temperatura de 417+7°C. Are duritatea Brinell 250 kg/mm²; este feromagnetic până la punctul Curie (1 150°C). În stare compactă, c. este stabil față de oxigen până la 200°C; în stare fin divizată, modificația hexagonală este piroforică. Hidrogenul se dizolvă bine în c. fin divizat, cantitatea absorbită între 600 și 1 200°C fiind proporțională cu P_{H_2}. Se combină la cald cu fluorul, clorul și bromul formînd CoF_3, respectiv CoX_2, unde X = Cl, Br. Tot la cald se combină cu S, Se, Te, P, Sb, iar la temperatură înaltă cu B; nu reacționează cu azotul. Nu reacționează cu soluții de KOH și NaOH, este atacat însă de soluțiile apoase de amoniac. În seria tensiunilor electrochimice este situat înaintea hidrogenului. Se dizolvă mai greu decît fierul în HCl diluat și H_2SO_4 diluat; în HNO_3 diluat se dizolvă ușor, iar HNO_3 concentrat îl pasivizează. Este oxidat de H_2SO_4 concentrat, cu degajare de SO_2. Formează aliaje cu un număr mare de metale.

Întrebuințări. În stare metalică, c. are relativ puține întrebuințări (anticatod pentru tuburi de raze X, electrozi în tuburi electronice, acoperirea unor piese metalice). Utilizarea cea mai importantă este la fabricarea aliajelor speciale, cărora le conferă duritate și rezistență la coroziune acidă. Intră în compoziția unor aliaje cu proprietăți magnetice deosebite, folosite la fabricarea magneților permanenți (aliajele Al—Ni—Co—Fe și Co—Cu—Ni). Oxidul și unii compuși sînt folosiți drept coloranți în industria sticlei, emailurilor și porțelanului. Izotopul ^{60}Co este folosit ca sursă de radiații γ în tratarea tumorilor canceroase, precum și în industria textilă pentru controlarea și supravegherea automată a procesului de colorare. Vitamina B_{12} (ciancobalamina) este utilizată în terapia anemiei pernicioase.

Combinațiile c.

Deși poate funcționa în stări de oxidare cuprinse între I și IV, cele mai numeroase combinații corespund stării de oxidare doi (combinații simple) și, respectiv, trei (combinații complexe).

Oxizi și hidroxizi. Cu oxigenul c. formează doi oxizi: și anume CoO și Co_3O_4. Existența *oxidului* Co_2O_3 a fost infirmată de cercetări mai noi. *Oxidul* Co_3O_4 este stabil la valori inferioare temperaturii de 750°C, iar CoO, deasupra temperaturii de 850°C; în intervalul cuprins între aceste temperaturi coexistă ambii oxizi. *Oxidul* CoO se poate obține prin: combinare directă la temperatură ridicată, încălzirea Co_3O_4, în aer, la 960°C, descompunerea termică a $Co(OH)_2$, $CoCO_3$, sau $Co(NO_3)_2$, în absența aerului. Cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate (tip NaCl); este antiferomagnetic la temperatura obișnuită. La 800°C este redus de hidrogen la c. metalic; în atmosferă de oxigen, la 400...500°C, formează Co_3O_4. Prin topirea CoO cu SiO_2 și K_2CO_3 se formează ortosilicatul de c. și potasiu, albastru sticlos. Topit cu Al_2O_3, CoO formează un oxid mixt $CoAl_2O_4$, cu structură spinelică (reacție de identificare pentru Al(III), albastrul lui Thénard); cu ZnO formează cristale mixte, $CoZnO_2$, de culoare verde (reacție de recunoaștere a Zn(II), verdele lui Rinmann); în aceleași condiții cu MgO dă un produs de culoare roz. Perla de borax este de culoare albastră. *Oxidul* Co_3O_4 de culoare neagră, cristalizează într-o rețea de tip spinelic (izomorf cu magnetita, Fe_3O_4). Încălzit în curent de hidrogen, la 350°C, formează c. metalic, piroforic. Prezintă proprietatea de a fixa oxigenul molecular. C. formează hidroxid, $Co(OH)_2$, și oxohidroxid CoO(OH). *Hidroxidul* $Co(OH)_2$ se obține prin tratarea soluției unei sări de c. (II) cu un hidroxid alcalin, sub forma unui compus de culoare albastră (α), care prin ședere devine roz. Ambele modificații au rețea stratificată, diferența constînd în modul de aranjare a ionilor de Co(II) și OH^-. Prin încălzire în aer, la 110°C, $Co(OH)_2$ trece în oxohidroxid de c., CoO(OH), de culoare brună, comportare asemănătoare cu cea a $Fe(OH)_2$. Oxohidroxidul se mai poate obține prin precipitare din soluții care conțin ioni Co(II), în prezență de oxidanți (H_2O_2, NaOCl, NaOBr, $K_2S_2O_8$), precum și prin hidroliza la cald în mediu alcalin a compușilor coordinativi ai Co(III). Cristalizează într-o rețea hexagonală stratificată. Prin reducere cu hidrogen, la 400°C, formează c. metalic piroforic.

Sulfuri. Se cunosc patru sulfuri de c.: CoS, Co_2S_3, Co_3S_4 și CoS_2. *Monosulfura,* CoS, se obține dintr-o sare de c. (II) prin tratare cu o soluție de $(NH_4)_2S$ sau cu H_2S în prezență de CH_3COONa, sub formă de precipitat negru, practic insolubil în apă; proaspăt preparată este ușor solubilă în acizi diluați, chiar în acid acetic; prin ședere trece într-o modificație greu solubilă în acizi diluați. Spre deosebire de sulfura de nichel, proaspăt precipitată, se dizolvă în soluții de cianuri alcaline. *Trisulfura de dicoball,* Co_2S_3, se obține prin topirea combinațiilor de c. cu sulf și carbonat alcalin. Formează cristale de culoare gri-metalică, greu solubile în acizi concentrați. Prin încălzire puternică se descompune. Sulfura, Co_3S_4, se găsește și în stare naturală (*linneit*); prezintă o rețea cristalină de tip spinelic și are o comportare metalică, cu un paramagnetism independent de temperatură. *Disulfura de* c. se găsește în natură ca mineral *(cattierit)*; se poate obține prin acțiunea îndelungată a sulfului topit asupra CoO; este o pulbere neagră, care la încălzire puternică pierde sulf; prezintă o rețea cristalină de tip pirită. Valoarea momentului magnetic corespunde unui electron impar, ceea ce indică o configurație de tip spin minim pentru Co(II). Este un conductor de tip *n*. La aproximativ −153°C devine paramagnetică.

Seleniuri și telururi. Diseleniura, $CoSe_2$, se găsește în natură sub formă de minerale (*trogtalit* și *hastit*). Se poate obține prin reacție directă, la încălzire în vid. Prezintă o rețea de tip FeS_2; este un conductor de tip *n*. Co_3S_4 se găsește, de asemenea, în natură ca mineral *(bornhardtit)*, prezintă o structură spinelică. *Ditelurura,* $CoTe_2$, se obține prin topirea amestecului celor două elemente. Prezintă două modificații cristaline, una rombică, cea de-a doua de tip FeS_2; ambele modificații au o comportare metalică, cu un slab paramagnetism.

Compuși cu azotul, fosforul, arsenul și stibiul. C. nu se combină direct cu azotul; se cunosc însă o serie de azoturi de c., CoN, Co_3N, Co_3N și Co_4N, care se pot obține prin următoarele metode: trecerea unui curent de amoniac peste c. fin divizat, la 380°C (Co_3N), descompunerea termică a Co_2N la 270°C (Co_3N), descompunerea termică a $Co(NH_2)_2$ la 40...50°C (CoN). Au culoare neagră-cenușie, azotura, Co_3N, este atacată de acidul clorhidric și azotic concentrați; CoN hidrolizează ușor în apă și în soluție de KOH, cu formare de $Co_2O_3 \cdot aq$ și amoniac, fiind astfel considerate ca un produs de substituție al NH_3. În sistemul Co—P au fost puse în evidență trei faze și anume: Co_2P, CoP și CoP_3. Faza Co_2P se obține prin topirea celor două elemente (fosfor roșu și c. fin divizat); faza CoP se poate obține din Co_2P și fosfor roșu sau alb, dar și prin combinarea celor două elemente.

Tot prin combinare directă, la o temperatură cuprinsă între 450 și 720°C, se obține și CoP_3. În sistemul Co—As s-au pus în evidență patru faze și anume: Co_3As_2, Co_2As, Co_3As_2 și CoAs. Faza $CoAs_3$ se găsește în natură sub forma mineralului *skuttérit*; prezintă o rețea cubică. Se cunosc trei compuși ai c. cu stibiul: CoSb, $CoSb_2$ și $CoSb_3$, care se obțin prin reacția directă a celor două elemente, în topitură.

Compuși cu carbonul, siliciul și borul. Se cunosc două carburi de c.: Co_3C și Co_2C. În reacția dintre c. și CO sau hidrogen, în amestec cu vapori de benzen se obține Co_3C, care cristalizează într-o rețea rombică, tip Fe_3C (cementita). *Carbura*, Co_2C se obține în reacția dintre c. fin divizat și CO, la 210... 230°C. În sistemul Co—Si au fost puse în evidență patru faze: Co_3Si, Co_2Si, CoSi și $CoSi_2$. Acestea se obțin prin reacția directă a elementelor, în stare de pulbere, la temperatură înaltă, în atmosferă de hidrogen sau heliu. Se cunosc trei faze *borură de* c.: Co_3B, Co_2B și CoB. Se pot obține în același mod ca siliciurile, sau prin reducerea B_2O_3 cu LiH, la 800...900°C, în vid.

Halogenuri. De la c. în stare de oxidare doi se cunosc toate halogenurile în stare anhidră, care se pot obține prin combinare directă la temperaturi ridicate; de la c. în stare de oxidare trei se cunoaște numai CoF_3. În stare de vapori, pe baza spectrului de bandă, s-a semnalat existența *monohalogenurilor*, CoX, în care X=F, Cl, Br. *Difluorura de* c. în stare anhidră, se poate obține: prin tratarea $CoCl_2$, anhidră sau hidratată, cu HF la 200...300°C; prin descompunerea termică a CoF_3 în atmosferă de azot, la 500°C, sau prin deshidratarea $CoF_2 \cdot 4H_2O$, la 600°C, în curent de HF. Este o substanță de culoare roz-roșiatică, prezintă o rețea de tip rutil; se topește la 1202°C; peste 50 K este paramagnetică; are o solubilitate scăzută în apă și este stabilă la aer. Tetrahidratul, $CoF_2 \cdot 4H_2O$, se obține prin acțiunea HF 40% asupra $CoCO_3$ și se prezintă sub forma unei pulberi microcristaline de culoare roz, care, în soluție apoasă, la temperaturi mai mari de 25°C, hidrolizează. *Trifluorura*, CoF_3, se obține prin acțiunea fluorului asupra $CoCl_2$, anhidră, sau asupra CoF_2, la 250...300°C, sau prin reacția dintre CoF_3 și c. Se prezintă sub forma unei pulberi de culoare cafeniu-deschis, fumegă în aer datorită degajării HF în urma hidrolizei. Reacționează energic cu apa. La încălzire cedează fluor trecînd în CoF_2, ceea ce o indică drept agent fluorurant, în fază de vapori, utilizat în chimia organică. *Diclorura anhidră*, $CoCl_2$, se poate obține prin reacția directă dintre elemente, la 250°C, deshidratarea hexahidratului $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, fie în curent de HCl, fie prin refluxare cu $SOCl_2$. Substanță cristalină, de culoare albastră-deschis, prezintă o structură stratificată de tip $CdCl_2$; este antiferomagnetică la temperaturi joase și foarte higroscopică, ceea ce se reflectă și în modificarea treptată a culorii în roz. În sistemul $CoCl_2—H_2O$ s-au pus în evidență următorii cristalohidrați: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ și $CoCl_2 \cdot 2H_2O$. Hexahidratul, de culoare roșie-intensă, are structura $[CoCl_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$; soluțiile în alcool metilic și etilic au o culoare albastră. Tetrahidratul, $CoCl_2 \cdot 4H_2O$, este de culoare albastră-roșietică, iar dihidratul, care se obține prin cristalizare din soluție apoasă a $CoCl_2$, la 60°C, este de culoare albastră-violet-închis. Culoarea soluțiilor apoase ale $CoCl_2$ variază cu temperatura și concentrația, de la *roz* la albastru, ultima culoare fiind caracteristică soluțiilor concentrate și temperaturilor ridicate. Culoarea albastră, care se obține în alcool etilic anhidru, este atribuită formării speciei $[CoCl_2(C_2H_5OH)_2]$. Soluția de $CoCl_2$ poate fi întrebuințată ca cerneală simpatică; scrisul aproape invizibil devine bleu la ușoara încălzire a hîrtiei. *Dibromura* anhidră, $CoBr_2$, se poate obține din elemente, prin combinarea directă la cald, în atmosferă inertă, prin deshidratarea hexahidratului $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ sau prin descompunerea termică în vid a combinației $[Co(NH_3)_6]Br_2$. În sistemul $CoBr_2—H_2O$ au fost puși în evidență cristalohidrați cu 6, 4 și 2 molecule de apă. Hexahidratul se poate obține prin acțiunea HBr 48% asupra $CoCO_3$; tetrahidratul se prezintă sub formă de cristale de culoare albastră-roșietică; absoarbe apa din atmosferă trecînd în $CoBr_2 \cdot 6H_2O$. În sistemul $CoBr_2—H_2O$, dihidratul există deasupra temperaturii de 60°C; se dizolvă în alcool etilic, metilic și acetonă cu formarea unor soluții de culoare albastră. *Diiodura*, CoI_2, în stare anhidră există în două modificații: α, de culoare neagră, și β, de culoare galbenă. Modificația $CoI_2(\alpha)$ se poate obține prin deshidratarea hexahidratului la 130°C, prin acțiunea HI asupra carbonatului bazic sau prin descompunerea termică a hexaminei. Modificația β se obține prin încălzirea în vid, la 570°C, a modificației α. Dihidratul și tetrahidratul sînt de culoare verde, hexahidratul este de culoare roșu-închis. La temperaturi scăzute există și un cristalohidrat de forma $CoI_2 \cdot 9H_2O$, de culoare roșu-deschis. Cianura $Co(CN)_2 \cdot 2H_2O$ se obține din orice sare a c. în prezența ionului CN^-. Este greu solubilă în apă și acizi diluați. Tiocianatul $Co(SCN)_2 \cdot 4H_2O$ formează cristale rombice, de culoare violet-închis. Soluția apoasă este de culoare albastru-închis.

Săruri ale oxiacizilor. De la *azotatul de* c. se cunosc următorii cristalohidrați: $Co(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, unde *n* poate fi 2, 3, 4, 6. Hexahidratul se obține, sub formă de cristale de culoare roșu-portocalie, prin răcirea la 80°C a unei soluții de $Co(NO_3)_2$; formează cristale monoclinice. Prin încălzire pierde 3 molecule de apă, formînd trihidratul. La încălzire puternică se descompune în oxid de c. și oxizi de azot. *Sulfatul de* c. anhidru se obține din cristalohidrați prin încălzire la 400°C. Cristalizează în sistemul rombic, este paramagnetic, se descompune peste 800°C. În sistemul $CoSO_4—H_2O$ au fost puși în evidență următorii cristalohidrați: $CoSO_4 \cdot nH_2O$ în care $n = 1, 2, 4, 6, 7$. Heptahidratul se găsește și în natură (*bieberit*); cristalizează într-o rețea monoclinică, este paramagnetic și prezintă anizotropie magnetică. Se dizolvă relativ ușor în apă, în alcool însă este foarte greu solubil. Hexahidratul cristalizează din soluția apoasă a sulfatului de c. la 40...50°C. Sulfatul c.(III) $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ se obține prin electroliza unei soluții concentrate de $CoSO_4$. Se prezintă sub formă de cristale aciculare de culoare albastră. În prezența apei, se descompune, punînd în libertate H_2SO_4; în H_2SO_4 diluat se dizolvă fără descompunere. Cu sulfații metalelor alcaline formează alauni. *Sulfitul de* c., $CoSO_3 \cdot 5H_2O$, se obține prin trecerea unui curent de SO_2 printr-o suspensie a $Co(OH)_2$ în apă. Se prezintă sub formă de cristale de culoare roșie, greu solubile în apă. *Carbonatul de* c., $CoCO_3$, se găsește în natură ca mineral, *sferocobaltit*. Prin adăugarea de carbonat al unui metal alcalin la soluția unei sări de c. se obțin carbonați bazici. Dacă se utilizează însă un curent de CO_2 se obține hexahidratul $CoCO_3 \cdot 6H_2O$ sub formă de cristale de culoare violet-roșie. *Oxalatul de* c., $Co(C_2O_4) \cdot 2H_2O$, se obține dintr-o sare de c. și ioni oxalat, sau prin acțiunea unei soluții apoase de acid oxalic asupra carbonatului de c. Se dizolvă în soluții concentrate de amoniac și în soluții de carbamat de amoniu. *Acetatul de* c., $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, se poate obține prin acțiunea acidului acetic asupra carbonatului de c. Se prezintă sub formă de cristale de culoare roșie, este izomorf cu acetații de Mg, Zn, Mn și Ni. Se dizolvă ușor în apă.

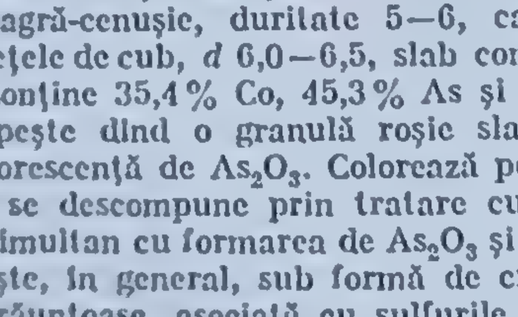
Compuși coordinativi. C. formează un număr foarte mare de compuși coordinativi în stările de oxidare II și, mai ales, III. În stări de oxidare superioare (IV) și inferioare (I, 0), c. formează un număr mult mai redus de astfel de combinații. Stereochimia caracteristică compușilor coordinativi ai c.(II) este cea tetraedrică, respectiv octaedrică, mult mai rar plan-pătrată. Dintre compușii coordinativi pentru care s-a stabilit o structură tetraedrică pot fi menționate speciile: $[CoX_4]^{2-}$, unde X poate fi Cl, Br, I, SCN, N_3 și $[CoL_2X_2]$, L=am, PH_3, *p*-tolil; X=Cl, Br. Compușii coordinativi în care se realizează o structură plan-pătrată se caracterizează prin prezența unor liganzi bidentați (dimetilglioxima, *o*-aminofenol etc.) sau liganzi cu atomi donori sulf. O clasă importantă de compuși coordinativi ai c.(II) sînt cei pentru care s-a stabilit proprietatea de a fixa reversibil oxigenul molecular. Dintre aceștia se pot menționa: [Co acacen],

[Co Salen], $[Co(NH_3)_5X]^+$ etc., care funcţionează ca transportori sintetici de oxigen; o combinaţie interesantă este coboglobina, analoagă hemoglobinei, care conţine c.(II) în loc de Fe(II). Coboglobina are o afinitate mai scăzută faţă de oxigen, comparativ cu hemoglobina şi mioglobina şi, de asemenea, nu fixează CO. Combinaţia $[Co(CN)_5]^{3-}$ fixează hidrogenul molecular funcţionînd drept catalizator în procesele de hidrogenare. Compuşii coordinativi ai c.(III) se caracterizează printr-o stabilitate şi diversitate mult mai mare decît compuşii c.(II). În aceşti compuşi, c. realizează un număr de coordinare şase şi o structură octaedrică. Dintre aceştia pot fi menţionaţi: $[Co(NH_3)_6]X_3$, $[Co(NH_3)_5X]X_2$, $[Co(NH_3)_4X_2]X$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, conţinînd liganzi monodentaţi ca şi un număr mare de specii conţinînd liganzi polidentaţi, cum sînt: $[Co(AA)_3]^{3+}$, $[Co(AA)_2X_2]^+$, AA=en, phen, dpy; se cunosc, de asemenea, compuşi coordinativi care conţin liganzi cu o capacitate de coordinare mai mare decît doi: tri-, tetra-, penta- şi, respectiv, hexadentaţi. În compuşii coordinativi corespunzători stărilor de oxidare inferioare ale c., funcţionează ca liganzi sisteme cu orbitali π delocalizaţi, ca: dipiridilul, fenantrolina, fosfine, CO, NO etc. În aceste specii, c. realizează un număr de coordinare 5 cu structură de bipiramidă trigonală, sau 6 cu structură octaedrică, de exemplu: $[Co(CNR)_5X]$, R=alchil, aril; $X=NO_3^-$, ClO_3^-, ClO_4^-, I^-, OH^-, Br^-, $[Co\ phen_3]ClO_4$, $[Co\ dpy_3]ClO_4$. Sînt semnalate de asemenea combinaţii în care c. funcţionează în starea de oxidare 0 şi (−1); dintre acestea pot fi menţionate: $K_4[Co(CN)_4]$, $[Co(CO)_3NO]$, $[Co(CO)_4]^-$, cu structură tetraedrică.

Bibl.: Pauling, L., *Chimie generală*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1972; Spacu, P., Stan, Marta, Gheorghiu, Constanţa, Brezeanu, Maria, *Tratat de chimie anorganică*, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.

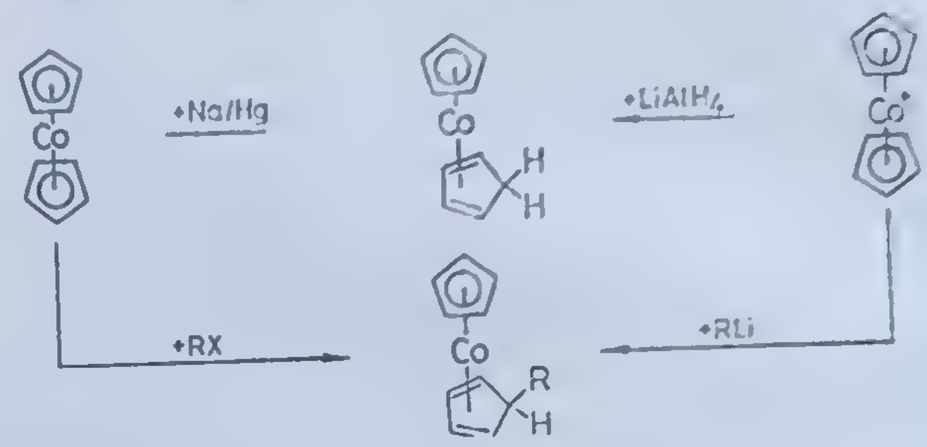
COBALTINĂ, CoAsS, sulfoarseniură de cobalt, naturală, masa mol. 165,91, cristalizată în sistemul cubic, clasa pentagono-tetraedrică, cu structură mult asemănătoare cu a piritei, colorată în alb sau cenuşiu de oţel, cu luciu metalic puternic. Urma este neagră-cenuşie, duritate 5—6, casantă, clivaj potrivit după feţele de cub, d 6,0—6,5, slab conducătoare de electricitate. Conţine 35,4% Co, 45,3% As şi 19,3% S. Pe cărbune se topeşte dînd o granulă roşie slab magnetică, formînd o efluorescenţă de As_2O_3. Colorează perla de borax în albastru şi se descompune prin tratare cu acid azotic, separînd sulf, simultan cu formarea de As_2O_3 şi a unei soluţii roz. Se întîlneşte, în general, sub formă de cristale izolate sau în mase grăunţoase, asociată cu sulfurile şi arseniurile de cobalt şi fier, precum şi cu calcopirita, blenda, cuarţul etc. Apare în zăcămintele metasomatice de contact şi în filoane, fiind un mineral caracteristic proceselor hidrotermale de temperaturi înalte. Prin alterare formează cruste colorate în roz intens. Zăcăminte de c. se găsesc în: Canada (Ontario), Sri Lanka, Congo, Brazilia, Norvegia, Suedia, U.R.S.S. (Azerbaidjan), iar în ţara noastră la Oraviţa. C. este sursa principală de cobalt.

COBALTOCEN, *bis*(ciclopentadienil)cobalt, $Co(C_5H_5)_2$ (structura I), complex de tip sandwich. Solid de culoare purpuriu închis, p.t. 173°C; a fost preparat prin reacţia dintre $Co(NH_3)_6Cl_3$ şi ciclopentadienilsodiu (E. O. Fischer, R. Jira, 1953) sau dintre $CoCl_2$ şi ciclopentadieniltalliu.

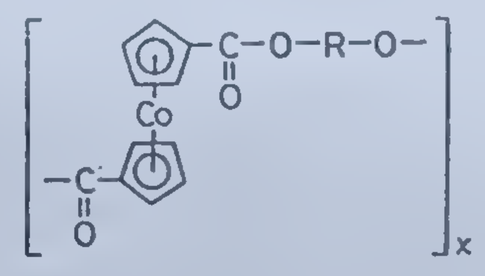


I II III

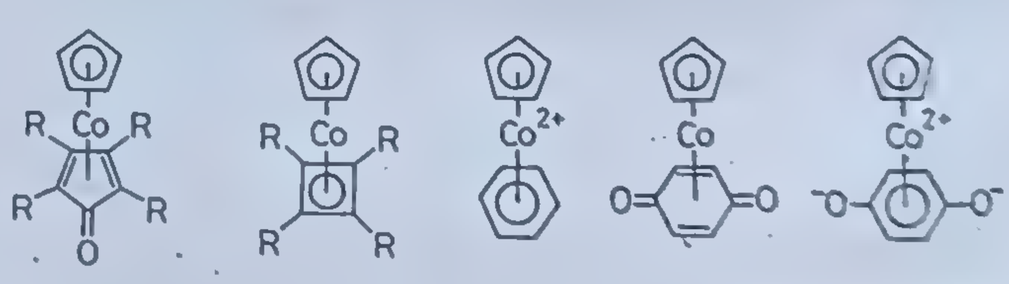
Derivaţii substituiţi ai c. (structura II) se prepară similar, folosind derivaţii de sodiu ai ciclopentadienelor substituite. C. este uşor oxidat la săruri de cobalticiniu (structura III) $Co(C_5H_5)_2^+X^-$, de culoare galbenă, stabile la aer, izoelectronice cu ferocenul. Sărurile de cobalticiniu sînt şi foarte stabile termic, topindu-se cu descompunere la peste 250...350°C. C. suferă uşor reacţii de adiţie nucleofilă, de exemplu cu halogenuri de alchil şi se reduce cu amalgam de sodiu, rezultînd compuşi care pot fi preparaţi şi prin reducerea sărurilor de cobalticiniu sau prin tratarea lor cu alchillitiu:



Nucleul de cobalticiniu a fost incorporat în structura unor polimeri care manifestă proprietăţi semiconductoare şi au stabilitate termică ridicată:



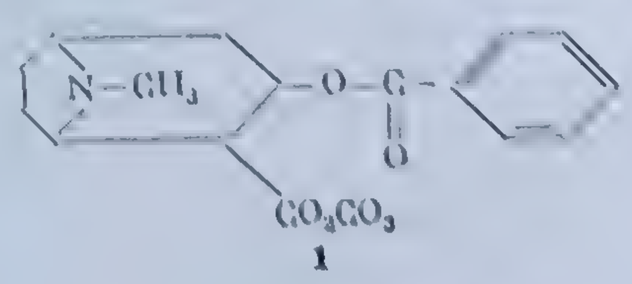
Au fost descrişi în literatură o serie de complecşi sandwich cu structură asemănătoare c., în care unul dintre ciclurile C_5H_5 a fost înlocuit cu ciclopentanone, ciclobutadiene, benzen sau benzochinonă:



Chimia c. şi a compuşilor analogi este încă puţin cercetată, deşi promite aspecte interesante.

Bibl.: Pruett R. L., în *Preparative Inorganic Reactions* (Ed. W. L. Jolly), vol. 2, Interscience, New York, 1965; Sheats J. E., Hlatky G., *J. Chem. Educ.*, *60* (1983) 1015; Sheats J.E., *J. Organomet. Chem. Libr.*, 7 (1979) 461.

COCAINĂ, (I), $C_{17}H_{21}NO_4$, metil-*O*-benzoil-ecgonina, alcaloid din grupa tropanului, masa mol. 303,36, $[\alpha]_D^{20}$ −15,8 ($CHCl_3$), p.t. 98°C, p.f. 187,8°C/0,1 mm Hg; se prezintă sub formă de pulbere albă, cristalină, fără miros, cu gust amar,

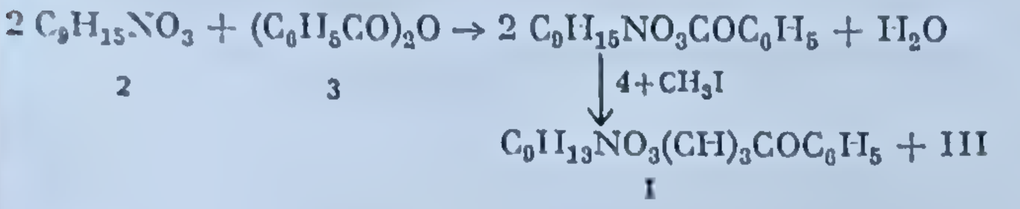


I

puţin solubilă în apă, mai solubilă în solvenţi organici. Sub acţiunea alcalilor se transformă în (±)ψ-c. (*d*-c.), $[\alpha]_D^{20}$ +43,2° ($CHCl_3$), p.t. 46°C. Din alcool etilic cristalizează în prisme tetra- sau hexaedrice. Cu acizii c. formează săruri,

din care cea mai importantă este clorhidratul de e., ce cristalizează în prisme mici, p.t. 197°C, $[\alpha]_D$ — 71,05° (H_2O), solubile în apă. Sub acțiunea acizilor minerali sau a $Ba(OH)_2$, alcaloidul hidrolizează la alcool metilic, acid benzoic și ecgonină, iar prin fierbere în apă e. hidrolizează în alcool metilic și benzoil-ecgonină.

Mod de preparare. C. este cel mai important alcaloid din frunzele diferitelor specii de *Erythroxylon*, în special *E. coca* și *E. truxillense*, arbori ce cresc în America de Sud. Arborele de coca este cultivat în Bolivia și Peru la altitudinea de 1—3000 m. Frunzele de coca conțin numeroși alcaloizi în proporție de 0,7—1,5%, dintre care cei mai importanți sînt metil-*O*-benzoil-ecgonina (e.), cinamil-cocaina și α-truxilina. Alcaloizii pot fi extrași din frunzele uscate cu soluție diluată de acid sulfuric sau cu solvenți organici, după prealabila alcalinizare a materialului vegetal. Prin transferul alcaloizilor în alt solvent, prin extracție lichid-lichid, se separă de substanțele nealcaloidice, după care se pot obține alcaloizii bruți-baze, prin precipitare cu alcalii sau sub formă de clorhidrați, prin acidificarea soluției și concentrare. Din totalul alcaloidic brut (baze sau clorhidrați) se separă e. pură prin cristalizare fracționată. C. poate fi preparată și prin sinteză din ecgonină. (2), care este un hidroxiacid. Totalul alcaloidic brut (cinamil-e. și α-truxilină) este hidrolizat prin fierbere cu soluție diluată de HCl, din mediu separîndu-se clorhidratul de ecgonină. După purificare și transformare în bază, ecgonina se tratează cu anhidridă benzoică (3), se separă *O*-benzoilecgonina (4), care se purifică și apoi se esterifică cu iodură de metil și metoxid de sodiu în mediu de alcool metilic :



Ecgonina a fost obținută prin sinteză, pornindu-se de la tropinonă și de la esterul-sare al acidului aceton-dicarboxilic. În ambele cazuri se obține ca intermediar acidul tropin-3-on-2-carboxilic. Prin reducerea esterului metilic a acidului tropinon-carboxilic se obțin 3 ecgonine racemice. Una dintre aceasta dă prin scindare cu acidul tartric, două ecgonine optic active din seria tropinei. Prin benzoilarea acestora se obține (—)-e. și enantiomerul ei (+)-e.

Acțiune farmacodinamică și întrebuințări. Acțiunea e., cu importanță din punct de vedere clinic, este capacitatea sa de a bloca fibrele nervoase sensitive, terminale, în concentrație de numai 0,02%, cînd este pusă în contact direct cu țesutul nervos. Datorită acestei acțiuni este utilizată ca anestezic local, aplicîndu-se uneori pentru anestezia corneei. C. stimulează sistemul nervos central, stimulare care se manifestă prin logoree, stare de excitație, reducerea senzației de oboseală, creșterea capacității de lucru muscular, datorită probabil unei senzații reduse de oboseală și creșterii ritmului respirator. C. nu este folosit ca stimulent al scoarței cerebrale din cauza toxicității și creării dependenței, fenomen cunoscut sub numele de cocainomanie. C. produce o stare euforică și halucinantă, iar după un consum îndelungat, dezechilibru nervos.

Bibl. : Ciorănescu, Ecaterina, *Medicamente de sinteză*, Ed. Tehnică, București, 1957, p. 102 ; Trease, E., Evans, C., *Pharmacognosy*, Ed. Bailliere, Tindall London, 1973, ; Glasby, J. S., *Encyclopedia of the Alkaloids*, Ed. Plenum Press, New York, 1975 ; Nenițescu, D. C., *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975, vol. II ; Boden, C., *Tratat de biochimie*, Ed. Academiei R. S. România, vol. III.

COCRISTALIZARE v. CRISTALIZARE

COCS (din cărbune), produs solid rezultat din procesul termochimic de pirogenare a cărbunilor individuali cocsificabili sau a șarjelor complexe formate din amestecuri de cărbuni, la temperaturi cuprinse între 900...1000°C (cocsificare). Materia primă optimă pentru producerea c. este reprezentată de huilele cu proprietăți bune de aglutinare-cocsificare. La pirogenarea acestora randamentul în c. este de 70—80%, în materialul anhidru. În funcție de materia primă și de procesul de fabricație a c. se deosebesc :

— C. *clasic*, în bucăți, produs din huile cocsificabile în cuptoare cu încălzire indirectă ; utilizat în principal în siderurgie și turnătorie ;

— C. *brichete* produs din cărbuni sau huile slab aglutinante și neaglutinante, prin diferite tehnologii neconvenționale și în instalații adecvate procedeului ; are caracteristici inferioare cocsului clasic ;

— C. *de fluidizare*, mărunt, produs din cărbuni neaglutinanți, necocsificabili, în cuptoare cu încălzire directă : utilizat în siderurgie la aglomerarea minereurilor, ca degresant la producerea c. clasic sau ca reducător în procese chimice și metalurgice.

Caracteristicile c.

Calitatea c. reprezintă ansamblul caracteristicilor chimice, fizico-chimice, fizice și fizico-mecanice, care determină eficiența comportării acestuia — valoarea lui — în diversele procese de utilizare. Aceste caracteristici sînt variabile în funcție de materia primă, fluxul de pregătire a șarjei și de parametrii tehnologici de cocsificare și cei constructivi ai cuptorului industrial. C. metalurgic, utilizat în furnalul înalt pentru obținerea fontei, sau c. de turnătorie, folosit în cubilouri pentru topirea fontei, trebuie să îndeplinească cerințe deosebite de calitate, avînd în vedere specificul proceselor de utilizare, care îl pun în contact direct cu încărcătura agregatului. În furnal c. îndeplinește funcțiile de :

— agent termic, furnizînd căldura necesară reacțiilor endoterme și topirii metalului :

$$C + O_2 = CO_2 + 97\,300 \text{ kcal}$$

— agent chimic :

a) reducător indirect al oxizilor de fier, prin intermediul CO :

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO - 37\,000 \text{ kcal}$$

$$3\,Fe_2O_3 + 9\,CO = 6\,Fe + 9\,CO_2 + 18\,390 \text{ kcal}$$

și reducător direct :

$$C + FeO = Fe + CO - 34\,000 \text{ kcal}$$

b) carburant al fierului, formînd fonta :

$$C + 3\,Fe = Fe_3C \text{ (cementita)}$$

— agent mecanic, cu rol de susținere și afînare a coloanei de material din furnal.

Calitatea cocsului este apreciată din aceste puncte de vedere, prin determinarea caracteristicilor cu influență cunoscută asupra mersului și productivității furnalului și a calității fontei. Aceste caracteristici se stabilesc cu ajutorul unor metode convenționale, în majoritate standardizate internațional. Principalele caracteristici ale c. metalurgic pot fi grupate în trei categorii : a) chimice : umiditate, cenușă, materii volatile, sulf, fosfor, carbon fix (compoziția chimico-tehnică și elementară) și puterea calorifică ; b) fizico-chimice și fizice : reactivitate, grad de grafitare sau rezistivitate, microstructură (pentru substanța de cocs adică pereții porilor) și porozitate (macro- și microporozitate) și c) fizico-mecanice : rezistența, granulația și forma bucăților, greutatea volumetrică în vrac. Compoziția chimică a c. determină în primul rînd posibilitățile de folosire a acestuia în furnal. În special substanțele anorganice intervin direct la formarea zgurii și compoziția fontei, condiționînd alcătuirea șarjei furnalului. Cantitatea de materii volatile și cenușa c. modifică și caracteristicile fizico-mecanice ale acestuia, care influențează desfășurarea proceselor din furnal.

Cenuşa reprezintă materialul anorganic rămas în c. după pirogenare (A_{cx}) şi depinde de sterilul cărbunilor (A_c) şi de randamentul în c. (η_{cx}): $A_c = \frac{A_c}{\eta_c} 100$. În huila spălată pentru c. conţinutul de cenuşă trebuie limitat, astfel ca în c. să reprezinte maximum 10—12%, la substanţa anhidră. Creşterea procentului de cenuşă a c. micşorează cantitatea de substanţă organică, activă, a combustibilului şi îi scade puterea calorifică, ducînd la creşterea consumului specific de c. De asemenea, creşte consumul specific de calcar şi deci de zgură, pe fonta produsă. Un procent ridicat de cenuşă duce la scăderea rezistenţei c. În medie, la o creştere cu 1% a cenuşii în c., consumul de c. în furnal creşte cu 2—3%, necesarul de calcar cu cca 3% şi productivitatea furnalului scade cu cca 3%. Compoziţia cenuşii, mai acidă sau bazică, influenţează procesele din furnal; la procente ridicate de oxizi acizi (silice şi alumină) se impune mărirea cantităţii de fondant în şarja furnalului. Totodată, conţinutul de silice din cenuşa c. de turnătorie se limitează la cca 40%. Sulful este adus în furnal în proporţie de peste 90% de către c. Sulful din c. provine din cărbune, cantitatea lui depinzînd de procentul de sulf şi formele acestuia în cărbune, de procentul de materii volatile ale şarjei, de cantitatea şi compoziţia cenuşii. Reţinerea sulfului în c. produs dintr-o şarjă cu mai mulţi componenţi urmează, în general, legea aditivităţii, însumîndu-se reţinerile fiecărui component, proporţional cu cota de participaţie a acestuia în şarjă. Valoarea coeficientului de reţinere a sulfului în c. dintr-o şarjă complexă, $\frac{(S_K)}{(S_c)}$, se poate calcula cu relaţia:

$$\frac{S_K}{S_c} = \frac{\frac{(sk)}{(sc)_1} P_1 + \frac{(sk)}{(sc)_2} P_2 + \dots \frac{(sk)}{(sc)_n} P_n}{100},$$

în care S_K este sulful c. global; S_c — sulful şarjei; sk — sulful c. fiecărui component; sc — sulful componenţilor; P_{1-n} — proporţia componenţilor ($\Sigma_1^n P = 100$). Sulful este un component dăunător pentru o fontă de calitate, care devine fragilă (casantă) la cald. Date practice arată că la un plus de 0,1% S în c., consumul specific de c. creşte cu 2%, de fondant cu 1,2%, iar productivitatea furnalului scade cu 2%. De aceea conţinutul de sulf se limitează la 1,5% pentru c. de furnal şi la 1% pentru cel de turnătorie, unde cantitatea de zgură, cu rol de desulfurarea fontei, este mai redusă. Limitările pentru conţinuturile de umiditate şi volatile în c., a căror creştere duce la mărirea consumului specific de c., sînt de: maximum 5% umiditate şi 1,5% materii volatile. Carbonul fix, adică substanţa de c. activă în furnal ($C_{fix} = 100 - (W + V + A)\%$), trebuie să fie de minimum 80—82%. Fosforul din c. trece integral în fontă, ceea ce-i scade limita sub 0,15% pentru c. de furnal şi sub 0,03% pentru cel de turnătorie. Puterea calorifică a c. depinde de conţinutul acestuia în cenuşă şi materii volatile. În general, un c. cu aproximativ 90% C şi 0,5% H_2 are o putere calorifică de cca. 7 500 kcal/kg.

Caracteristicile fizico-chimice, fizice şi fizico-mecanice ale c. influenţează desfăşurarea proceselor din furnal în zona de ardere, în principal, dar şi în zonele superioare ale furnalului, determinînd valoarea c. drept combustibil tehnologic. Aceste caracteristici ale bucăţilor de c. trebuie să asigure coborîrea c. pe toată înălţimea furnalului, fără degradare granulometrică şi prăfuire, pînă la gurile de vînt, suportînd solicitările la apăsare şi roadere ale coloanei de materiale, în condiţiile termochimice specifice. Una din caracteristicile fizico-chimice cu influenţă directă, confirmată statistic, asupra comportării c. în furnal este reactivitatea, respectiv susceptibilitatea c. de a reacţiona mai mult sau mai puţin repede sau uşor cu oxigenul, oxidul şi dioxidul de carbon sau cu oxizii metalici (FeO). Ea depinde atît de întinderea suprafeţei de reacţie condiţionată de mărimea bucăţilor de c. şi porozitatea suprafeţei lor externe, cît şi de natura substanţei de c. şi de compoziţia ei structurală (componenţi petrografici). Această caracteristică este în mod deosebit important a fi cunoscută sub formă de carboxireactivitate, la utilizarea c. în turnătorie. Aici reacţia de gazificare este nefastă, atît pentru că ea consumă c., fără ca oxidul de carbon produs să fie util, cît şi pentru că reacţia endotermă duce la răcirea cubiloului. Metodele utilizate pentru determinarea şi exprimarea valorică a carboxireactivităţii sînt variabile şi ele se bazează pe: măsurarea vitezei de gazificare la CO a unităţii de masă de cocs în unitatea de timp (metoda ISO—ONU); măsurarea volumului de CO format din volumul total de CO_2 introdus în reacţie (metoda *Koppers*); calculul pierderii în greutate a c. supus tratamentului termochimic, raportată la carbonul fix, respectiv masa de c. capabilă să se gazifice (metoda Linder modificată de Montgomery şi Nandi — R_{cx}). Valorile corespunzătoare diferitelor metode de exprimarea carboxireactivităţii c. se obţin pe baza calculului după formulele respective utilizate:

— Metoda *ISO(ONU)*: $K_m = -\frac{V_0}{m}\left[2\ln\frac{2C_L/C_0}{1+C_L/C_0} + \frac{1-C_L/C_0}{1+C_L/C_0}\right]$ (cm³/g·s)

unde: V_0 este debitul de CO_2, în cm³/s; m — masa c., în g; C_L — concentraţia de CO_2 în gazul de reacţie, în %; C_0 — concentraţia de CO_2 în gazul iniţial (practic 100%).

— Metoda *Koppers*: $R_K = \frac{CO}{CO_2 + 1/2\,CO} \cdot 100(\%)$

— Metoda *Linder*: $R_{cx} = \frac{G_1 - G_2}{C_{fix}} \cdot 100\,(\%)$;

$$C_{fix} = G_1 - \frac{A + V}{100} \cdot G_1$$

unde: G_1 este greutatea probei de c. luată în lucru, g; G_2 — greutatea probei de c. după reacţia cu CO_2, g; C_{fix} — procentul de carbon fix în c.; A — conţinutul de cenuşă în c.; V — conţinutul de materii volatile în c.

După reactivitatea lor, c. se împart în trei categorii: c. uşor reactive ($R_K = 100—200\%$); c. mediu reactive ($R_K = 50—100\%$); c. greu reactive ($R_K < 60\%$). Un c. de calitate pentru furnal trebuie să aibă o carboxireactivitate Koppers relativ scăzută, sub 50%. Rezistivitatea electrică, proprietate legată de gradul de grafitare a cocsului şi de reactivitatea acestuia, depinde de: gradul de transformare a materialului în procesul pirogenetic, în sensul orientării structurii către aceea a grafitului, de natura şi cantitatea masei anorganice (sterilului) conţinut, precum şi de structura fizică, macro- şi microporozitate etc. Rezistivitatea electrică a c. se determină printr-o metodă standardizată, cu utilizarea formulei:

$$r = \frac{R \cdot S}{H}\ (\text{ohm} \cdot \text{mm}^2/\text{m}),$$

în care: R este rezistenţa electrică (V/A), în ohmi; S — secţiunea cilindrului, în mm²; H — înălţimea stratului de cocs, în m.

Un c. puternic grafitat şi puţin reactiv are o conductibilitate electrică bună şi deci o rezistenţă specifică mică. Un grad avansat de grafitare a c. este nefavorabil pentru utilizarea lui atît drept combustibil (degajă, prin ardere la CO, cantitate mai mică de căldură decît carbonul amorf), cît şi ca agent reducător (reactivitate mai redusă). Structura substanţei de c., respectiv pereţii porilor, influenţează calitatea c. atît prin gradul de topire şi de omogenizare a acesteia în timpul intervalului termic de plasticitate a masei cărbunoase, cît şi prin compoziţia ei calitativă şi cantitativă. Această compo-

zițiе structurală se referă la participarea diferiților componenți petrografici în șarja de cocsificare și la modul de organizare a elementelor cristalitice care formează substanța de c. și care se poate prezenta, din punct de vedere optic, izotropă sau anizotropă. Substanța de c. anizotropă este, la rîndul ei, alcătuită din unități de forme și mărimi diferite, corespunzătoare rangului și tipului cărbunilor de șarjă și de asemenea condițiilor tehnologice de desfășurare a procesului de cocsificare. Caracterizarea structurală calitativă și cantitativă a substanței de c. se poate face prin studiul microscopic, conform indicațiilor carbopetrografiei (v. *Petrografia cărbunilor și cocsului*). Porozitatea c. reprezintă procentul de pori din volumul total al bucății de c. și se determină printr-o metodă standardizată, pe baza relației :

$$P = \frac{d - d_a}{d} \cdot 100\ (\%),$$

în care : d este densitatea reală a c., kg/m³ ; d_a — densitatea aparentă a c. (inclusiv porii), kg/m³. Astfel determinată, porozitatea exprimă doar volumul total al porilor ; forma și mărimea acestora, repartizarea lor în masa c. și mărimea sistemului interpori, inclusiv microporozitatea închisă, elemente care au o deosebită importanță din punctul de vedere al comportării c. în procesele de utilizare (reactivitate, conductibilitate termică, rezistență mecanică la rece și la cald, permeabilitate la gaze etc.), se pot evalua numai prin studiul ordin în determinarea valorii c. pentru utilizarea în furnal sau cubilou. Ea este o caracteristică de calitate cumulativă, care exprimă un ansamblu de însușiri fizice ce conferă c. capacitatea de a rezista la o serie de solicitări fizico-mecanice care le reproduc pe acelea din furnal. Rezistența mecanică depinde în principal de structura topită a substanței de c., care variază în funcție de capacitatea de aglutinare-cocsificare a materiei prime, de forma și gradul de fisurare a bucăților, de porozitatea și distribuția porilor și de sistemul interpori. După diferitele metode convenționale care măsoară și exprimă rezistența mecanică a c., se deosebesc : rezistența la tobă, la cădere (prin aruncare), la compresiune și la apăsare-frecare. Procedurile acestor metode supun c. la solicitările respective la rece și au o valoare relativă, rezultatele lor neputînd fi suficient de bine corelate. Metodele utilizate în practica mondială și caracteristicile lor sînt redate în tabelul 1. Dintre acestea, cele mai reprezentative și răspîndite metode sînt : rezistența la tobă și la cădere, metoda *MICUM* fiind standardizată internațional.

Rezultatele determinărilor de rezistență mecanică a c. la rece sînt însă insuficient de concludente din punctul de vedere al comportării acestuia în furnal, unde un bun c. metalurgic trebuie să nu se degradeze mecanic la temperaturi ridicate și în prezența diferiților agenți chimici. De aceea se practică izolat și unele metode de stabilirea rezistenței mecanice a c. la cald și la atac chimic, urmărindu-se în special valorile pentru abraziunea (roaderea) bucăților de c., exprimată prin procentul de praf sub 10 mm. C. pentru cubilou i se impun, în general, condiții de calitate mai severe și în special pentru rezistența mecanică ($M_{40} = 80-85\ \%$ — la

Tabelul 1

Metode de determinare a rezistenței mecanice la rece a cocsului

Țara	Proba	Diametrul și lungimea tobei (mm)	Rotații tobă (rot/min × min)	Granulație cocs (mm)	Greutate cocs (kg) (grad umplere)	Tip sită — ochiuri (mm)	Tip solicitare	Indice de rezistență	
								Exprimare (indice)	Limită min. pentru furnal, %
România	Toba MICUM (standardO.N.U.).	—1000 ; —1000	25×4	+50	50 (13%)	rotunde (40 și 10)	—rostogolire ; —lovire	rezistență — M_{40} roadere — M_{10}	73 8
R.F.G.	DIN—MICUM	— 900 ; — 900	25×4	+50	50 (17%)	rotunde (40 și 10)	—rostogolire ; — lovire	rezistență — M_{40} abraziune — M_{10}	67 10
Franța	Toba IRSID (și MICUM)	—1000 ; —1000	25×20	+20	50 (13%)	rotunde (20 și 10)	— rostogolire ; — lovire	rezistență — I_{20} abraziune — I_{10}	>78 <20
U.R.S.S.	Toba Sundgreen (și MICUM)	—2000 ; — 800	10×15	+50	410 (36%)	bare la 25 mm	— rostogolire ; — lovire ; — roadere	rezistență — S_{25} rezidu — S_{10}	280 kg —
S.U.A.	Toba Tumbler ASTM	—36 in ; —18 in	24×58	+50	10	pătrate (25 și 6)	— rostogolire ; — lovire	stabilitate — S_{25} duritate — H_6	40 65
Japonia	Toba JIS	—1500 ; —1500	15×2	+50	10	pătrate (15)	— rostogolire ; — lovire	rezistență — J_{15}	91
Marea Britanie	— B.S. Tobă ; Haven	—30 in ; —18 in	18×55	+50	28 lb	pătrate (1/8 in)	— rostogolire ; — lovire	rezistență — $H_{1/4in}$	74
	— Cădere (Shatter-test)	cădere de 4× de la 1—1850mm			25	40 și 13	lovire la cădere	rezistență — Sh 50	75

toba și 85—90% — la cădere), la granulometrie inițială (+50—100 mm) și de sulf (sub 0,5—1 %). Pentru valorificarea c. de calitate inițial mediocră, se utilizează frecvent în cocserii „stabilizarea mecanică" a c. Aceasta constă dintr-un tratament de solicitare mecanică la rostogolire și lovire a c. metalurgic, care să spargă bucățile mari, fisurate și, respectiv, cu rezistență scăzută, îndepărtînd astfel atît supra- cît și subgranulația. Micșorarea dimensiunilor bucăților mari de c. (prin deteriorare ușoară granulometrică) nu mai reprezintă astăzi un inconvenient, cînd folosirea minereurilor bine sortate granulometric a dat rezultate foarte bune în exploatarea furnalelor, folosind un c. de granulație mai mică și mai uniformă, 25—40 mm, dar cu rezistență mecanică superioară. Granulația și forma bucăților de c. influențează comportarea c. metalurgic atît în cubilou, cît și în furnal, în zona oxidantă (de ardere) și în părțile superioare ale acestora, deci toți parametrii funcționali și de producție ai agregatelor respective. În timp ce pentru c. de furnal se acceptă, în general, granulația minimă de 25 mm, c. de cubilou este de preferință calibrat în funcție de diametrul cubiloului. De exemplu: 60—90 mm pentru diametre sub 600 mm și 90—150 mm și chiar peste 150 mm, pentru un cubilou cu diametrul $\geqslant 1$ m. Greutatea volumetrică a c. sau densitatea în vrac reprezintă raportul dintre masa bucăților de c. vărsată în grămadă și volumul total al grămezii. Această caracteristică influențează mărimea zonei de ardere și permeabilitatea coloanei de materiale, fiind indicată ca optimă pentru c. metalurgic valoarea de 400—500 kg/m³. Relația ce exprimă influența diferiților factori fizico-chimici și fizico-mecanici asupra volumului zonei oxidante din furnal, este:

$$V = a\frac{Q}{RS\rho}\ (\text{m}^3),$$

în care: V este volumul zonei oxidante, m³; Q — debitul de aer insuflat, m³/h; R — reactivitatea cocsului, cm³/g. s); S — mărimea suprafeței granulelor de cocs, granulația; ρ — greutatea volumetrică a cocsului, kg/m³; a — factor de proporționalitate. Schema simplificată a influenței caracteristicilor c. asupra indicilor furnalului este prezentată în fig. 1.

Fabricarea c.

Obținerea unui c. metalurgic cu caracteristici corespunzătoare și de calitate constantă, în condițiile utilizării șarjelor complexe formate din amestecuri de cărbuni de diferite tipuri este, desori, foarte dificilă, fiind necesare cocsificări în cuptoare pilot pentru șarjele noi. De aceea s-au dovedit foarte utile metodele de prognoză a rezistenței mecanice a c., dintre care acele oferite de carbopetrografie sînt cele mai eficiente. Antecalculul rezistenței cocsului se poate realiza prin utilizarea rezultatelor analizelor carbopetrografice, efectuate asupra cărbunilor de șarjă, respectiv compoziția macerală cantitativă și reflectanța. Diferitele metode cunoscute în practica internațională a cocseriilor se bazează, în principal, pe relațiile existente între proprietățile fizico-chimice ale cărbunilor sau șarjelor și calitatea c. obținut din acestea; se consideră de asemenea factorii complimentari de natură tehnologică, ca: granulația, greutatea volumetrică, condițiile de pirogenare. Se folosește gruparea maceralelor în constituenți „reactivi" și „inerți", după comportarea lor la încălzire în intervalul termic corespunzător stării plastice a huilelor bine cocsificabile. Constituenții reactivi cuprind: vitrinitul, exinitul și aproximativ o treime din semifuzinit (convențional pentru huilele din emisfera nordică), iar constituenții inerți sînt alcătuiți din fuzinit, două treimi din semifuzinit și substanța minerală. Dintre metodele frecvent utilizate, unele iau în considerare parametrii tehnologici variabili ai pregătirii șarjei și ai cocsificării, ca de ex. metoda Simonis și Mackowsky, iar altele folosesc metoda Ammosov completată de Schapiro și Gray, aplicabilă în cazul cocsificărilor în condiții standard. Prima metodă, mai complexă, consideră compoziția petrografică M și reflectanța cărbunilor de șarjă R, cu ajutorul cărora calculează procentul de materii volatile MV și capacitatea de cocsificare a șarjei G. În relația generală de calcul a rezistenței M_{40} intră de asemenea mărimea granulometrică Ms și condițiile de cocsificare K, care cuprind

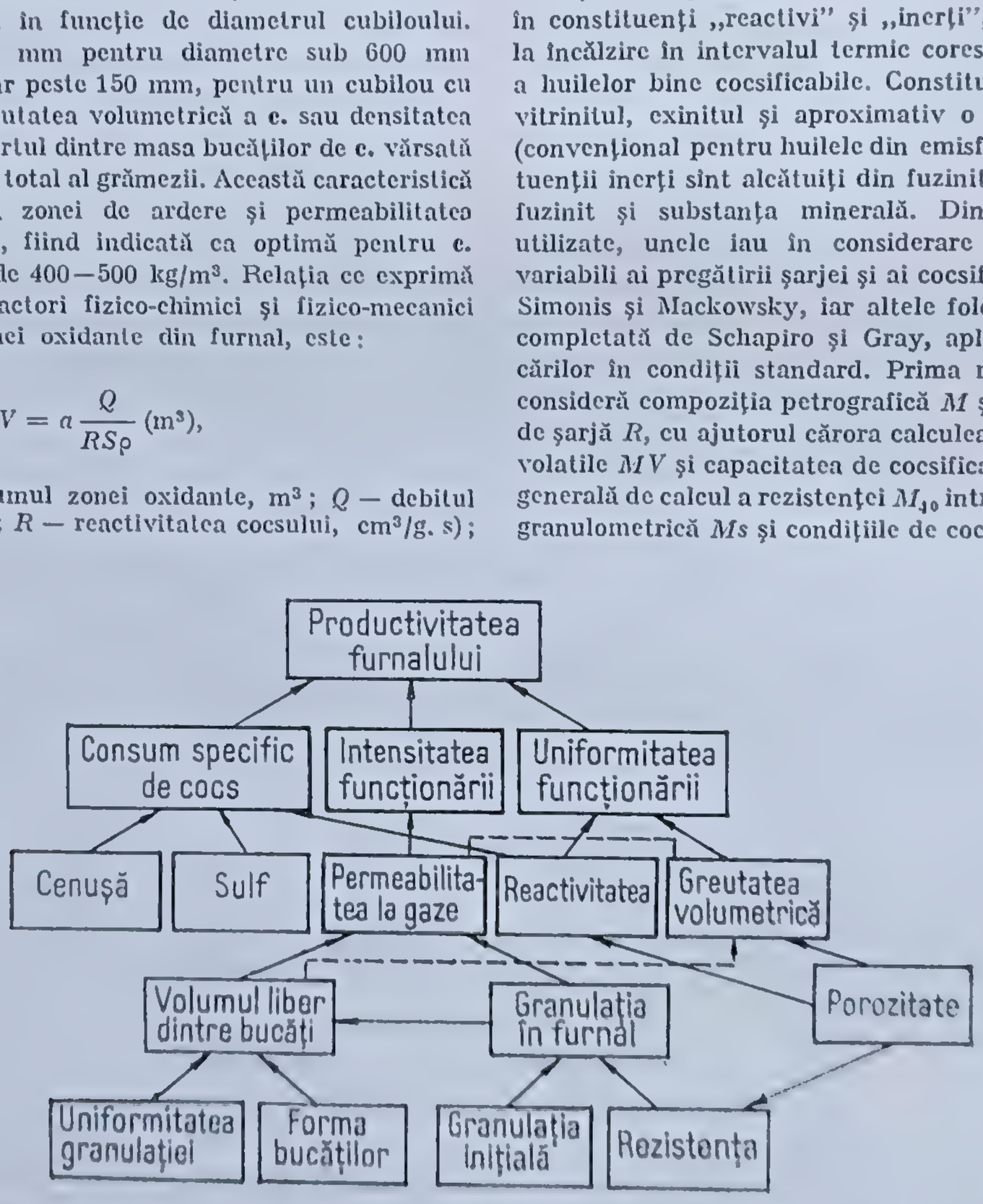


Fig. 1. Influența caracteristicilor cocsului asupra indicilor de lucru ai furnalului.

densitatea în vrac ρ, viteza medie de cocsificare v și lățimea medie a cuptorului B. Schema de antecalcul a rezistenței mecanice M_{40} este prezentată în fig. 2.

Metoda a doua, mai simplă, se aplică cu bune rezultate la cocsificările în condiții tehnologice standardizate. Metodologia de calcul se bazează pe relația existentă între rezistența mecanică a c. și raportul între constituenții reactivi și inerți

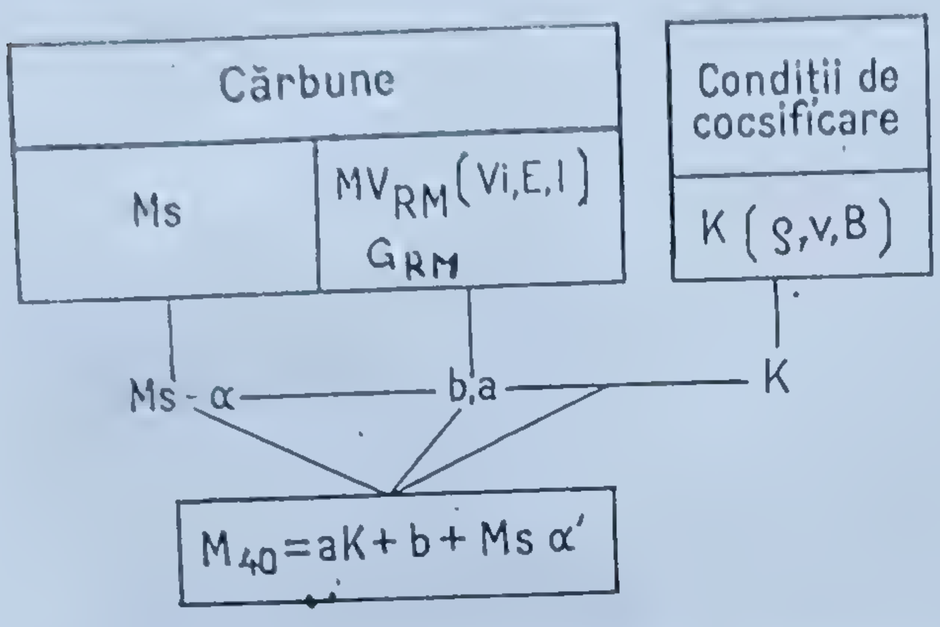


Fig. 2. Schema de antecalcul al rezistenței mecanice (M_{40}): a, b, α' sînt constante în funcție de M, V, G, K și Ms; Vi, E, I — principalele grupe macerale (vitrinit, exinit, inertinit).

ai șarjei, R/I, care poate fi optimizat pentru a da calitatea cea mai bună de c. Este considerată diferența în capacitatea de cocsificare a vitriniților de rang diferit, determinată pentru fiecare treaptă de vitrinit, la care s-a stabilit raportul optim R/I. Calculul prealabil al rezistenței c. folosește astfel valorile a doi indici: indicele de inerți sau de balanță a compoziției I sau IBC și indicele de cocsificabilitate K. Aceștia sînt determinați experimental, pentru diferitele

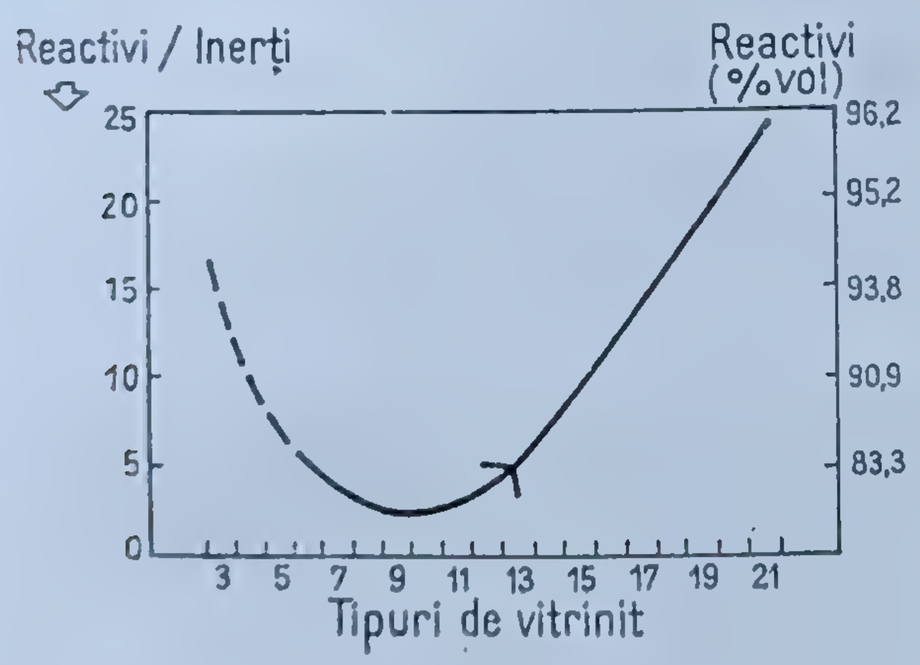


Fig. 3. Raportul R/I optim pentru fiecare tip de vitrinit.

tipuri de vitriniți, prin adaos gradat de proporții crescînde de inert la probele de concentrat în vitrinit. Curbele de variație a acestor indici, în condițiile menționate, sînt redate în fig. 3 și 4. Reprezentînd în tabele și diagrame relația de variație a indicelui K, în funcție de indicele I și rezistențele

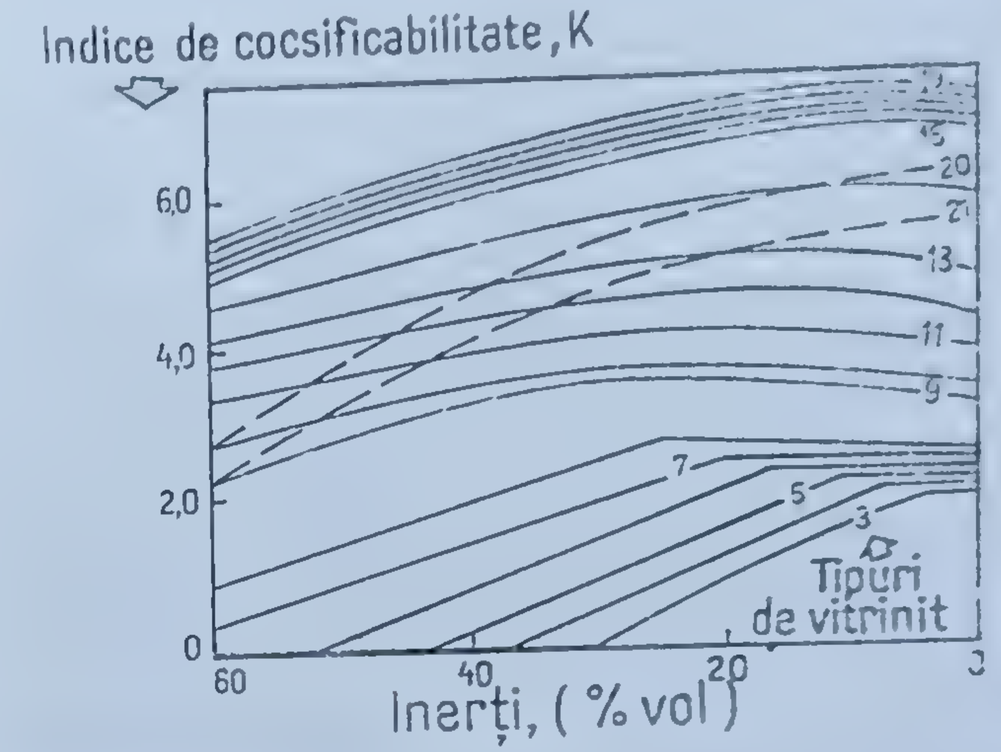


Fig. 4. Indicele de cocsificabilitate (K) pentru diferitele tipuri de vitriniți în funcție de cantitatea de inerți.

respective obținute S, se poate citi rezistența c. preparat din amestecuri diferite de cărbuni, cu diferite valori pentru cei doi indici (fig. 5). Pentru amestecurile complexe de șarjă

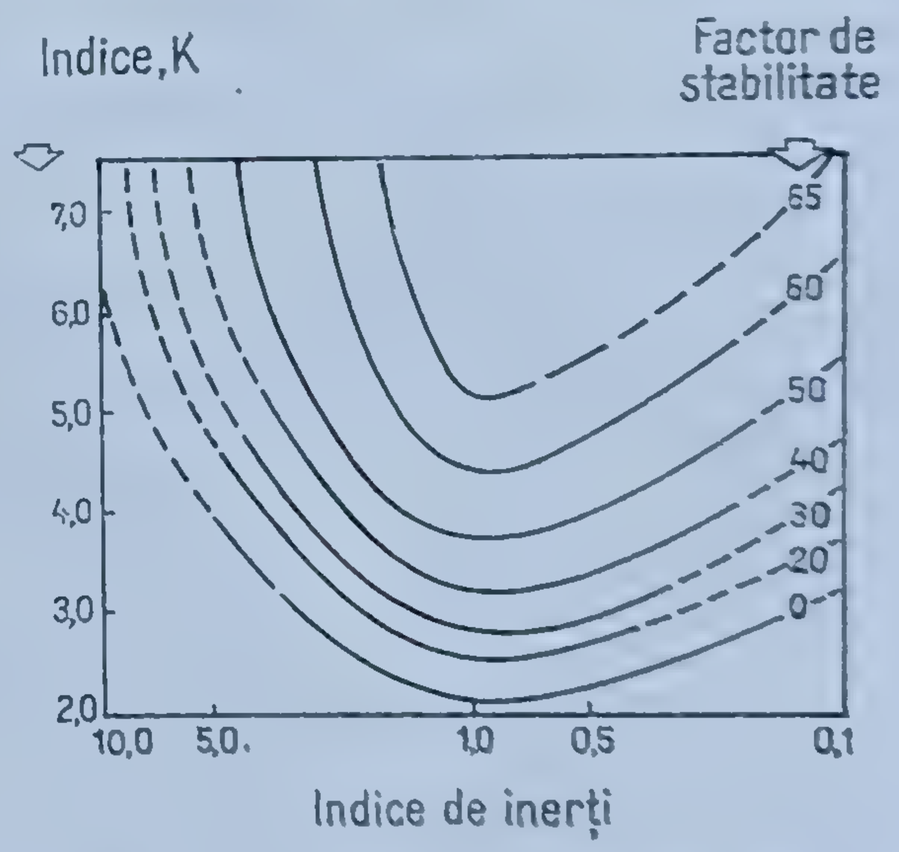


Fig. 5. Relația între indicele K, indicele de inerți și factorul de stabilitate (rezistență).

din cărbuni de rang foarte diferit, indicii I și K trebuie calculați conform următoarelor formule:

$$I_{(amestec)} = \frac{\text{Total inerți în amestec}}{\frac{\text{Total reactivi } (vt_1)}{\left(\frac{R}{I}\right)_{optim(vt_1)}} + \frac{\text{Total reactivi}_{(vt_2)}}{\left(\frac{R}{I}\right)_{optim(vt_2)}} + \ldots + \frac{\text{Total reactivi}_{(vt_{21})}}{\left(\frac{R}{I}\right)_{optim(vt_{21})}}}$$

$$K_{(amestec)} = \frac{(K_{(vt_1)} \cdot \text{Reactivi}_{(vt_1)}) + (K_{(vt_2)} \cdot \text{Reactivi}_{(vt_2)}) + \ldots + (K_{(vt_{21})} \cdot \text{Reactivi}_{(vt_{21})})}{\text{Total reactivi în amestec}}$$

Deoarece această metodă redă rezistența sub forma factorului de stabilitate ASTM (fig. 5 și tabelul 1), s-au stabilit, pe baza datelor experimentale, anumite formule de corelare între acesta și factorul M_4 utilizat curent în Europa. Aceste formule sînt specifice diferitelor cocserii, în funcție de șarje și tehnologii. Pentru cocseria CSH s-a dovedit foarte corespunzătoare formula:

$$M_{40} = 0{,}532 \cdot ASTM + 45$$

În afara utilizării principale la elaborarea fontei în furnal, la cubilouri pentru topirea fontei, sau obținerea feroaliajelor, c. produs în cuptoarele clasice de cocsificare se mai utilizează la: aglomerarea minereurilor, fabricarea electrozilor și a altor produse cărbunoase (măruntul de c.) și în metalurgia neferoasă, ca reducător. În sectorul chimic c. se utilizează la fabricarea carburii de calciu și la producerea gazului de sinteză prin procesul de gazificare. În sectorul energetic c. servește drept combustibil: industrial, la arderea calcarului sau, uneori, drept combustibil casnic, fără fum (c. speciale rezultate de la producerea gazului de iluminat).

Utilizarea c. brichete lărgește baza de materii prime pentru cocsificare, dînd posibilitatea folosirii huilelor neaglutinante sau slab aglutinante. Se obține prin tehnologiile mai noi, neconvenționale, de producere a c., ale căror specific constă în posibilitatea de a fi adaptate la tipurile de materii prime disponibile și folosirea de utilaje ușor exploatabile, cu maximum de eficacitate. Astfel, în R.D. Germană se obține c. brichete prin cocsificarea menajată a brichetelor din cărbuni bruni. În țara noastră s-au pus la punct două procedee de obținere a c. brichete, care, conform clasificării de principiu a tehnologiilor neconvenționale de cocsificare, se încadrează în grupele: cu o treaptă și jumătate sau două trepte de tratament termic (procedeul dezvoltat la ICEM și procedeul termooxidant, al Academiei R. S. România). Ambele tehnologii folosesc șarje caracteristice care asigură participarea majoră a huilelor slab și necocsificabile din Valea Jiului, cu indice de cod în clasificarea ISO/56: 700—711. C. produs poate substitui parțial c. clasic în furnal. Principiul tehnologic aplicat de procedeul ICEM presupune, în general, semicocsificarea parțială sau totală a huilelor energetice (flambante), ameliorarea cu procente reduse de componenți aglutinanți, brichetarea lor cu liant (smoală de cocserie) și cocsificarea brichetelor în cuptoare verticale sau oblice (fig. 6). Rețetele folosite pentru producerea acestui tip de c. sînt variabile și permit obținerea unui c. brichete cu diferite utilizări: la producerea fontei în furnal împreună cu c. clasic, în metalurgia neferoasă și în industria chimică. Procedeul termooxidant al Academiei R.S. România utilizează cărbunii neaglutinanți din Valea Jiului, cocsificați prin fluidizare, în instalațiile existente la Călan, la 700...900°C. C. respectiv este brichetat cu bitum de petrol și adaos de catalizator (clorură ferică). Brichetele crude sînt supuse unui tratament termochimic de oxidare, la temperaturi de cca 250°C, cu gaze arse conținînd 14—18% oxigen, timp de 2—4 ore. Fluxul tehnologic este maleabil, pentru fiecare etapă a procesului putîndu-se folosi diferite variante de tratament a materiei prime care, la rîndul ei, poate varia în limite largi. Schema de principiu a fluxului tehnologic este redată în fig. 7.

C. de fluidizare obținut în R.S. România este fabricat, de asemenea, pe baza unei tehnologii de concepție românească, cuptorul și anexele sale fiind redate schematic în fig. 8. C. de fluidizare obținut la temperatura de 800°C are un conținut de materii volatile redus, sub 7% și de cenușă aproximativ 10%; se utilizează la aglomerarea concentratelor de minereuri de fier de la flotații sau drept combustibil și reducător în procese care nu necesită c. bucăți.

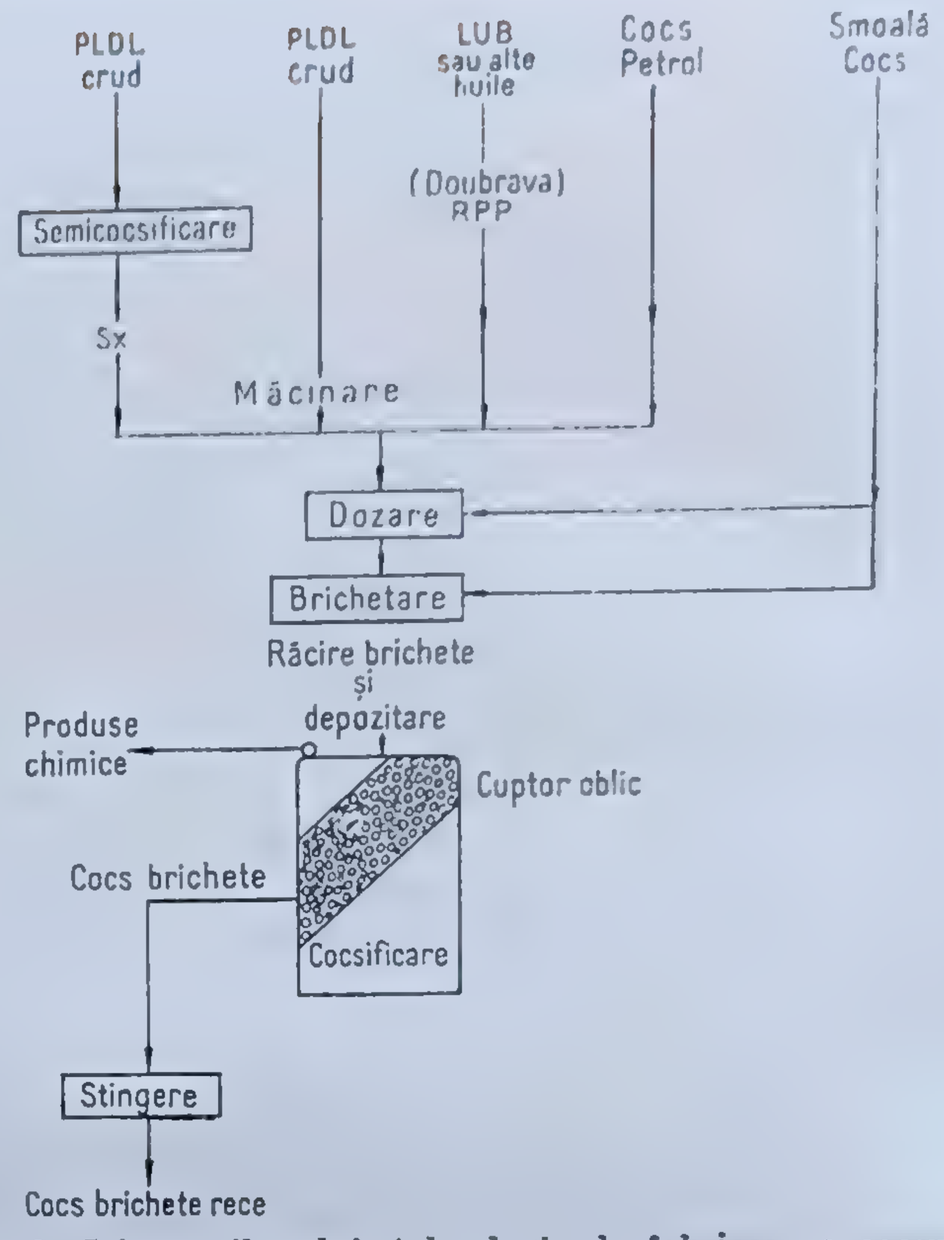


Fig. 6. Schema fluxului tehnologic de fabricare a cocsului brichete prin procedeul ICEM.

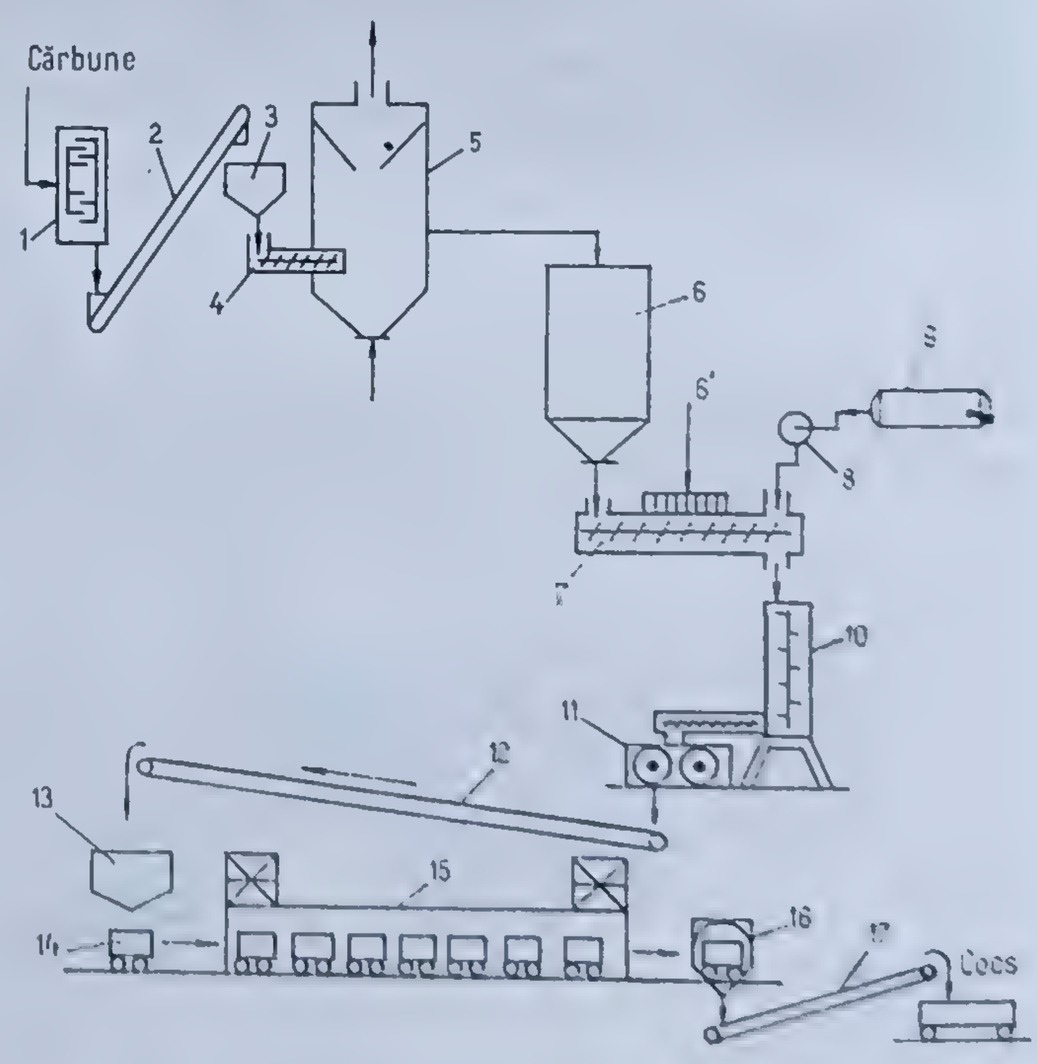


Fig. 7. Schema fluxului tehnologic de fabricare a cocsului brichete prin tratament termochimic:
1 — măcinare; *2* — elevator; *3* — buncăr dozare cărbuni; *4* — melc alimentare; *5* — fluidizor; *6* — dozator cocs; *6'* — stropire catalitică; *7* — melc amestecător; *8* — pompă dozatoare; *9* — bitum petrolier lichid; *10* — malaxor; *11* — presă; *12* — bandă transport și răcire; *13* — buncăr de brichete; *14* — vagonet; *15* — cuptor tunel; *16* — buncăr pentru cocs brichete; *17* — bandă transportoare la expediție.

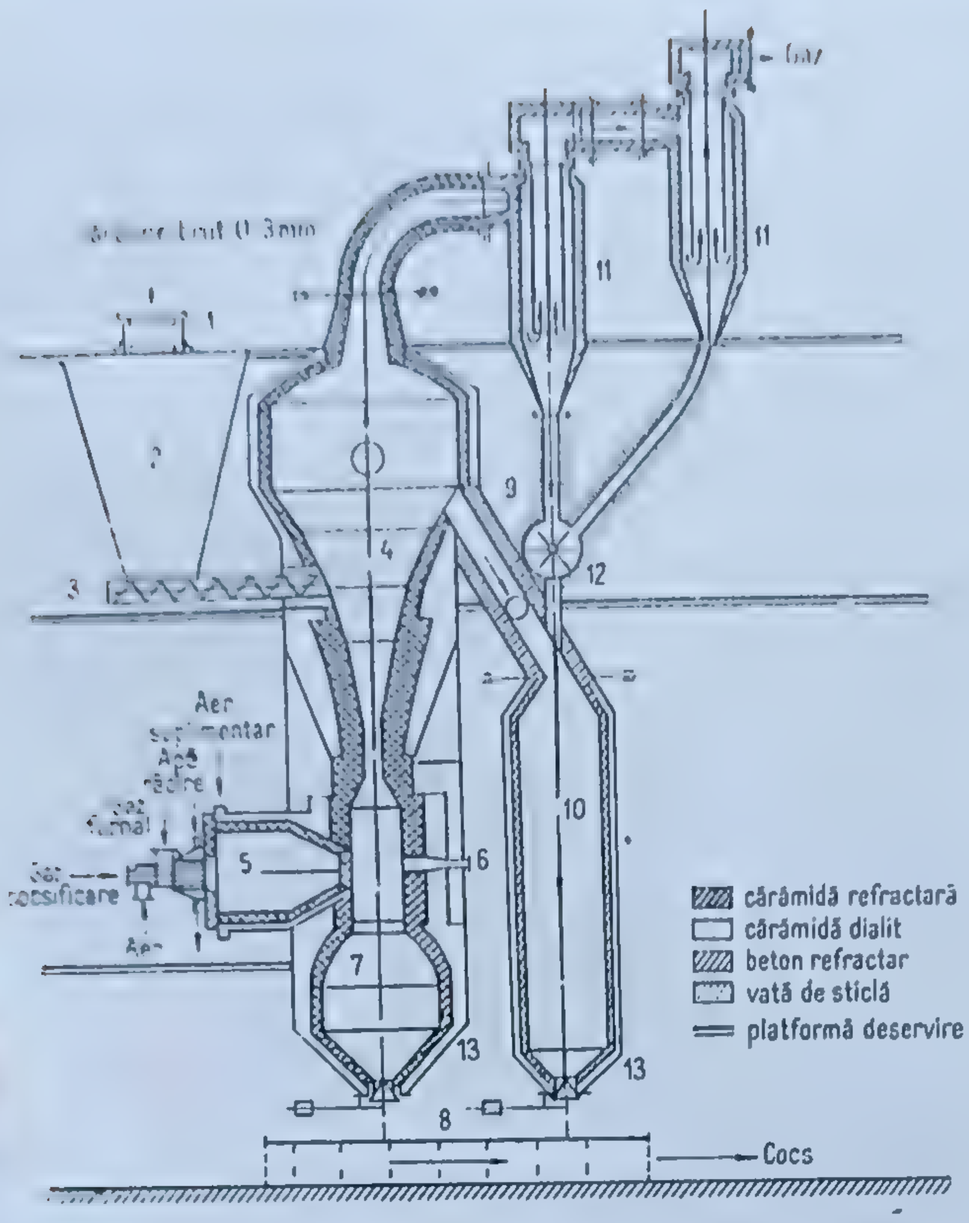


Fig. 8. Cuptorul carbofluid și anexele de deservire: *1* — transportor cu bandă pentru cărbunele măcinat; *2* — buncăr pentru cărbunele măcinat; *3* — transportor elicoidal-melc; *4* — cuptor pentru cocsificare prin fluidizare; *5* — focar; *6* — vizor; *7* — buncăr pentru patul căzut; *8* — transportor cu bandă pentru cocs; *9* — deversor pentru cocs; *10* — buncăr pentru cocs; *11* — cicloane; *12* — sas; *13* — răcire cocs.

COCSARE, proces de prelucrare secundară, a fracțiilor petroliere grele, în care, sub influența temperaturii, au loc reacții de cracare, disproporționare și dehidrogenare a hidrocarburilor cu formare de produse ușoare (gaze, benzine, motorine) și cocs. Calitatea produselor obținute la c. și randamentele în aceste produse depind de proprietățile materiei prime, de parametrii de lucru și de tehnologia de c. aplicată. Impuritățile metalice și sulful din materia primă se acumulează în cocs, determinînd în mare măsură calitatea acestuia și domeniile de utilizare. Reziduurile provenite din țițeiuri cu conținut redus de sulf și metale conduc la un cocs de calitate superioară, utilizabil în metalurgie și la fabricarea *electrozilor*. Proprietățile fizice bune ale cocsului și anume: porozitate mică, coeficient de dilatare termică redus și conductibilitate electrică bună se obțin din materii prime cu masa moleculară mare și cu conținut ridicat de hidrocarburi *aromatice*. Creșterea severității procesului de c., mai ales utilizarea de temperaturi mari și timpi de staționare lungi, îmbunătățesc proprietățile fizice ale cocsului. Prin c. de reziduuri cu conținut mic de hidrocarburi aromatice se obține un *cocs spongios*, care după calcinare și grafitizare (v. și *Grafit*) are un coeficient de dilatare termică de 3—4 ori mai mare decît cocsul provenit din materii prime aromatice. *Cocsul acicular*, de calitate superioară, se obține din materii prime aromatice, la temperaturi și presiuni ridicate, viteze spațiale mici și fără injecție de abur. Conținutul de volatile al cocsului variază între 10—21% gr. și depinde de caracteristicile materiei prime și mai ales de temperatura de c. pentru un timp de staționare dat. Gazele obținute în procesul de c. conțin hidrogen, metan, etan-etenă, propan-propenă și după purificări corespunzătoare pot fi utilizate pentru chimizare. Benzina de cocsare, cu intervalul C_4 — 204°C, are densitatea cuprinsă între 0,7389—0,7587, o cifră octanică COR de 60—80 și un conținut ridicat de olefine. După hidrogenare, constituie o materie primă bună pentru pirolizá sau reformare catalitică. Fracțiile de motorină de c. au densitatea de 0,8927—0,8984 și sînt în general de calitate inferioară. Pot fi utilizate drept combustibili de focar sau calorifer și în mai mică măsură pentru tracțiune Diesel. Proporția de motorină de c. în produsele de reacție poate fi redusă cu pînă la 15% dacă rația de reciclare este mărită la 40%. Procesul de c. se realizează în camere de c. sau în instalații de c. în strat fluidizat. Procedeul cu camere este cunoscut în tehnică sub denumirea de c. *întîrziată* și instalația constă în principiu din cuptorul de încălzire a materiei prime, camerele de c., coloana de fracționare a produselor lichide și instalația de separare gaze. Materia primă se introduce la partea inferioară a coloanei de fracționare, în care componenții ușori separă la vîrf, iar reziduul împreună cu efluentul camerelor de c., constituind reciclul, sînt alimentate în cuptor, unde se încălzesc la 480—510°C și apoi se introduc în camera de c., la presiuni de 3—7 atm. Produsele volatile sînt fracționate în coloană, din care se colectează gazele, benzina și motorina. Camerele de c. funcționează intermitent, schimbarea lor făcîndu-se la intervale de 24—48 h. După terminarea procesului de c., camera se răcește și cocsul format se elimină hidraulic, după ce, în prealabil, conținutul de volatile din cocs se reduce prin stripare cu abur. Randamentele tipice în produse obținute în procesul de c. întîrziată sînt arătate în tabelul 1. Instalațiile de c. în strat fluidizat

Tabelul 1

Randamentele în produse rezultate în procesul de cocsare întîrziată

Tipul de materie primă	Ulei de la cracarea catalitică	Reziduu de la cracarea termică	Reziduu de vid
A) Caracteristicile materiei prime:			
— densitate	1,0186	1,085	0,9827—1,0186
— sulf (% gr.)	0,48	0,56	0,38—2,76
— cocs Conradson (%gr.)	5,7	8,6	9,6—2,76
B) Condiții de lucru:			
— temperatura la ieșirea din cuptor (°C)	510	502	493—499
presiunea în cameră (atm)	3,5	3,5	1,75—4,9
— rația de recirculare	1,01	1,08	0,2—0,31
C) Randamente în produse de reacție:			
— gaze	13,2	18,1	5,6—12,0
— benzină	11,1	0,9	15,7—29,0
— motorină ușoară	31,4	21,1	20,0—46,0
— motorină grea	—	—	0—23,7
— cocs	41,3	59,9	21,6—32,6

constau din cuptorul de preîncălzire al materiei prime și din reactorul de c. în strat fluidizat, care la partea superioară are o zonă de fracționare. Între cuptor și reactor există o circulație continuă de particule fine, sferice, de cocs. Materia primă preîncălzită în cuptor la 360—370°C se introduce în stratul de cocs fluidizat din reactor, care furnizează căldura necesară procesului de c. și suprafața pentru depunerea

cocsului format. Temperatura în reactor se menține la 524—565°C, prin arderea unei părți din cocsul format cu ajutorul aerului introdus la partea inferioară a cuptorului. În aceeași zonă se face și evacuarea cocsului format, printr-o conductă răcită cu apă. Vaporii de hidrocarburi din reactor trec prin separatoare ciclon, în care particulele fine de cocs antrenate sînt reintroduse în zona de reacție, și apoi în zona de fracționare în care se colectează fracția de gaze, benzină și motorine. În instalațiile de **c.** în strat fluidizat se urmărește maximizarea distilatelor lichide și mai ales a motorinei, care se utilizează ca materie primă pentru cracarea catalitică. Procesul se conduce la presiunea atmosferică. Randamentele în produse și caracteristicile acestora, pentru cîteva materii prime tipice, sînt prezentate în tabelul 2. În multe procese din industria chimică, **c.** este un fenomen nedorit, care adesea provoacă mari dificultăți în operare sau importante pierderi de produse utile. În cuptoarele de preîncălzire a produselor organice, se evită **c.** prin utilizarea de viteze mari de trecere și uneori prin injecție de abur.

Tabelul 2

Produse rezultate în instalațiile de cocsare în strat fluidizat

Tipul de materie primă	Reziduuri de vid		Reziduuri de la distilarea atmosferică		
A) Caracteristicile materiei prime :					
— densitate	0,9779	1,0321	1,0427	0,9652	0,9484
— cocs Conradson (% gr.)	14,0	22,5	24,5	9,0	5,0
— sulf (% gr.)	0,9	1,7	4,3	1,2	0,5
— azot (% gr.)	0,33	1,2	0,28	0,4	0,2
— raport C/H	7,6	3,5	8,0	6,8	7,0
B) Randamente în produsele de reacție :					
— C_1—C_3 (% vol.)	8,0	8,0	9,5	5,5	6,0
— fracție C_4 (% vol.)	2,5	2,2	3,5	1,5	2,0
— C_5—221°C (% vol.)	21,5	19,3	19,5	13,0	17,0
— motorină (% vol.)	61,0	55,0	52,0	75,0	74,0
— cocs (% gr.)	16,0	16,0	27,5	11,0	8,0
C) Caracteristicile produselor :					
benzină (COR)	73	76	77	76	72
— sulf (% gr.)	0,2	0,6	0,9	0,3	0,1
motorină :					
— densitate	0,9218	0,9593	0,9527	0,9279	0,910
— cocs Conradson (% gr.)	2,1	3,3	2,8	1,1	0,8
— sulf (% gr.)	0,5	1,2	3,7	1,4	0,4
— factor de caracterizare (K)	11,5	11,3	11,17	11,59	11,81

Situații similare apar în tehnologia de fabricare a olefinelor prin piroliza cu abur a hidrocarburilor, atît în serpentinele cuptoarelor de piroliză, cît și în utilajele de răcire a produselor de reacție (v. și *Piroliza hidrocarburilor*). În aceste cazuri, carbonul se formează într-un proces omogen, în fază gazoasă și se depune fizic pe suprafețele utilajelor. În numeroase reacții catalitice ale compușilor organici, dar mai ales a hidrocarburilor, cum sînt cracarea catalitică, reformarea, hidrodesulfurarea, hidrogenări-dehidrogenări, conversia compușilor oxigenați la hidrocarburi, reformarea cu abur a hidrocarburilor are loc **c.** catalizatorilor prin depunerea treptată de depozite de cocs pe suprafața sau în porii acestora. Acumularea continuă a depozitelor de cocs reduce activitatea pînă la un punct la care regenerarea lor devine obligatorie (v. și *Otrăvirea și regenerarea catalizatorilor*). Timpul în care are loc dezactivarea catalizatorilor prin **c.** variază de la cîteva minute, pentru cracarea catalitică sau sinteza dienelor prin dehidrogenarea parafinelor, pînă la cîțiva ani pentru procesele de hidrogenare selectivă, pe catalizatori de Pd. Caracterul depozitelor de cocs format pe suprafața catalizatorilor este complex și depinde de natura catalizatorului și de condițiile în care se formează. În general, pe catalizatorii oxidici, **c.** conduce la depozite de cocs bogate în hidrogen, cu compoziția CH_x, în care x variază de la 0,5 la 1 ; pe catalizatorii metalici se formează un cocs foarte sărac în hidrogen, de natură grafitică, și care poate fi îndepărtat numai prin ardere. La temperaturi joase se depun depozite polimere, greu de definit, care pot fi îndepărtate prin spălare cu solvenți organici. Evitarea condițiilor în care are loc procesul de **c.** în cazul reacțiilor catalitice are o importanță tehnică majoră, deoarece **c.** catalizatorilor determină scoaterea din funcțiune a reactorului. O condiție necesară, dar nu suficientă, este aceea de a conduce procesul catalitic în domenii în care, din punct de vedere termodinamic, reacția de formare a carbonului solid nu este favorizată. Reacțiile de **c.** pot fi însă adesea influențate cinetic, prin compoziția catalizatorilor sau prin natura reactanților. Pe catalizatori de Ni, vitezele relative ale reacțiilor de **c.** variază în ordinea :

Etenă ⩾ benzen, toluen > *n*-heptan > *n*-hexan > ciclohexan > trimetilbutan ≃ *n*-butan ≈ oxid de carbon > > metan.

Reacțiile omogene de **c.** pot apare simultan cu cele catalitice dacă procesele sînt conduse la temperaturi mai mari de 650—700°C ; din această cauză hidrocarbura nu va fi expusă la temperaturi prea ridicate înainte ca cea mai mare parte să reacționeze catalitic în sensul procesului dorit. Natura catalizatorilor determină de asemenea mecanismul procesului de **c.** Astfel, pe catalizatorii acizi, cocsul se formează prin reacții de condensare, polimerizare și cracare, în timp ce pe metale au loc, de preferință, reacții de dehidrogenare. În unele cazuri, cum este reacția de hidrogenare selectivă a oxidului de carbon la hidrocarburi, carburarea catalizatorului de fier prin **c.** determină creșterea activității sale catalitice (v. și *Reacția Fischer — Tropsch*). V. și *Cocs de petrol*.

COCS CONRADSON, CIFRĂ DE COCS

COCS DE PETROL, substanță solidă obținută prin încălzirea și menținerea la temperatură ridicată a unor reziduuri petroliere lichide. A fost obținut pentru prima dată (1932) printr-un proces industrial denumit cocsare întîrziată. Noul proces a fost privit la început ca un mijloc de convertire a reziduurilor grele petroliere în distilate (benzine, motorină), în timp ce cocsul, produsul solid obținut, era considerat indezirabil, fiind folosit eventual drept combustibil. Posibilitățile tot mai numeroase de utilizare și progresele înregistrate în tehnologia de obținere au dus, curînd, la reconsiderarea valorii **c.de p.** și la noi orientări în procesul de cocsare. Acesta cunoaște o perfecționare continuă care îl face apt pentru prelucrarea unei largi varietăți de reziduuri petroliere, cu conținuturi diferite de sulf și cocs Conradson. S-a ajuns la prelucrarea unor reziduuri cu cca 7 % sulf, cum este cazul celor utilizate la rafinăria Union Oil Company din Santa Maria (S.U.A.) : în acest mod procesul de cocsare a devenit un mijloc de desulfurare indirectă. Un alt exemplu de progres înregistrat în tehnologia cocsării întîrziate îl constituie prelucrarea asfalturilor solide, așa-numitele gilsonite, care sînt convertite în distilate și cocs. Au apărut instalații de cocsare întîrziată, care lucrează fără reciclu, profilate pe obținerea unei producții maxime de motorine, ce servesc ca materii prime pentru cracarea catalitică. În direcție opusă se situează instalațiile de dată mai recentă, care lucrează cu raport de recirculare

ridicat, permit obținerea unui cocs de calitate superioară, așa-numitul *cocs acicular*, dacă materia primă prelucrată are un conținut ridicat de hidrocarburi aromatice. Pe lîngă procesul de cocsare întîrziată au apărut și alte procese de cocsare. În 1953 Standard Oil Development Company (S.U.A) a introdus cocsarea în strat fluidizat, bazată pe adaptarea tehnicii de fluidizare a solidelor la cocsarea continuă a materiilor prime reziduale, iar în 1974, Exxon Research and Engineering Company (S.U.A.) elaborează procesul de cocsare Flexicoking, care îmbină cocsarea în strat fluidizat cu gazificarea cocsului. Ambele procese au apărut din necesitatea prelucrării unor țițeiuri, respectiv reziduuri petroliere cu conținuturi foarte ridicate de sulf și metale.

Mecanismul reacțiilor de formare a **c. de p.** Formarea **c. de p.** are loc după un mecanism radicalic în lanț, parcurgînd un proces de reacții succesive (sau succesiv-paralele) de forma :

hidrocarburi aromatice → *rășini* → *asfaltene* → *carboizi* (cocs)

Schema este generală pentru orice tip de materie primă petrolieră, dar, atît vitezele de reacție, cît și comportarea fizică a grupelor de compuși sînt diferite, în funcție de caracterul fizico-chimic al materiei prime din care provin. Asfaltenele, fracție insolubilă în *n*-hexan sau *n*-pentan, se prezintă ca o masă amorfă, nevolatilă, de culoare cafenie, dispersată coloidal în produsul petrolier. Structura lor este asemănătoare cu cea a unor mănunchiuri de molecule aromatice, înconjurate de lanțuri laterale de molecule naftenice. În afară de atomi de carbon și hidrogen, asfaltenele mai conțin atomi de azot, oxigen, sulf, vanadiu și nichel. Masa moleculară variază între 3 000 și 5 000. Fracția de rășini are, în general, o structură similară asfaltenelor. Rășinile sînt solubile în *n*-pentan și insolubile în propan. Media masei moleculare a rășinilor diferă de cea a asfaltenelor cu 200—300 unități. Comportarea la cocsare a hidrocarburilor aromatice și alchilaromatice (care la rîndul lor pot proveni prin dehidrogenarea naftenelor) este complicată de o multitudine de reacții, toate fiind determinate de temperatură, presiune, prezența hidrogenului sau a altor aromatice ce pot acționa ca acceptori de hidrogen, prezența olefinelor și a altor produși de descompunere. Deși produsele obținute sînt deosebit de complexe, nucleul aromatic își menține identitatea într-o mare varietate de reacții termice. Principalele reacții suferite de alchilaromatice în procesul de cocsare sînt : dezalchilarea de la inelul aromatic, cracarea lanțurilor alifatice laterale, dehidrogenarea lanțurilor laterale, reacțiile de condensare, izomerizarea grupurilor alchilice laterale și disproporționarea. Reacțiile de condensare care interesează în mod special formarea **c. de p.** pot apărea în trei tipuri principale : condensare intramoleculară, condensare intermoleculară (la care participă grupuri alchil) și condensare intermoleculară (la care participă inele aromatice). *Comportarea rășinilor și asfaltenelor se consideră similară aromaticelor în măsura în care se acceptă că acestea sînt produse de condensare avansată a hidrocarburilor aromatice policiclice.* În acest sens trebuie făcută o deosebire netă între rășinile și asfaltenele naturale (preexistente într-o materie primă nesupusă unor procese termice de prelucrare) și rășinile asfaltene secundare (rezultate prin reacții simultane de condensare avansată a poliaromaticelor și prin perfecționarea și ordonarea structurii asfaltenelor naturale, cu urmare a proceselor termice). Moleculele de asfaltene și rășini naturale au lanțuri laterale relativ lungi, care sînt descompuse cu ușurință la încălzire. Heteroatomii de oxigen, sulf și azot se pot plasa în lanțurile laterale, atașa scheletului aromatic între planurile de hidrocarburi aromatice sau atașa intrinsec scheletului aromatic. Cînd se supune cocsării o materie primă cu un conținut ridicat de asfaltene primare au loc reacții de descompunere termică din care rezultă o concentrație ridicată de radicali benzenici cu dimensiuni mari, chiar la începutul procesului. Între aceștia au loc reacții de condensare, prin care se formează noi radicali aromatici de mase moleculare mari, lipsiți de mobilitate. Astfel, se ajunge prea repede la formarea rețelei de cocs, care nu a avut suficient timp să se ordoneze și păstrează, în esență, structura asfaltenelor, respectiv a rășinilor preexistente, inclusiv heteroatomii conținuți de acestea. În cel de-al doilea caz, concentrația de radicali benzenici este mică la începutul procesului, ceea ce duce la realizarea unor reacții de condensare lente. Acest lucru permite aromatizarea și, deci, ordonarea treptată a materiei prime, conducînd implicit la obținerea unui cocs calitativ superior. În realitate, cele două mecanisme se întrepătrund și se influențează reciproc, competiția dintre vitezele reacției de descompunere termică și reacției de condensare fiind esențială pentru calitatea și cantitatea cocsului obținut. Cercetări recente explică mecanismul de formare a **c. de p.** prin apariția și dezvoltarea în materialul supus cocsării a celei de a doua faze semilichide — mezofază. Trăsătura specială a mezofazei este anizotropia optică, ceea ce sugerează că posedă o structură cristalină, deși păstrează unele din proprietățile lichidelor. La începutul procesului, mezofaza, constituită din compuși aromatici cu mase moleculare mari, se separă din lichidul izotrop sub formă de picături sferice avînd un grad considerabil de ordonare moleculară cu planele hidrocarburilor aromatice dispuse paralel (fig. 1). Planele aromatice sînt aranjate paralel cu diametrul sferei, dar se curbează, astfel încît devin perpendiculare la suprafața sferei. Prin continuarea procesului, sferele se unesc și pot fi formate regiuni extinse cu orientare uniformă, care devin ulterior cocs. Teoria formării mezofazei explică formarea diferitelor structuri de cocs, de la cele orientate cu structuri de curgere fibroase pînă la cele alcătuite din mozaicuri fine cu preponderență de material izotrop.

Proprietăți fizice și chimice, **C. de p.** este un produs solid, poros, de culoare neagră, compus din molecule mari de hidrocarburi sărace în hidrogen și conținînd un procent ridicat de atomi de carbon. Aceste molecule sînt hidrocarburi aromatice policondensate aranjate în „stivă", care la cocsurile de calitate superioară prefigurează structura grafitului. În plus, cocsul conține sulf, metale (vanadiu, nichel etc.) și materii volatile constituite din hidrocarburi absorbite în porii cocsului în urma procesului de cocsare. Atît caracteristicile fizice și chimice cît, mai ales, structura depind de tipul de **c. de p.** În tabelul 1 se prezintă cîteva dintre cele mai comune proprietăți ale **c. de p.** Cea mai generală clasificare împarte **c. de p.** în următoarele trei categorii, în funcție de aspectul și proprietățile fizico-chimice : cocs spongios, cocs sub formă de fagure de miere, cocs acicular. *Cocsul spongios* provine din materii prime de prelucrare primară (reziduuri de distilare atmosferică și de vid). Prezintă un aspect spongios, cu pori mici, fără interconexiuni și mărginiți de pereți relativ groși. *Cocsul spongios* este **c. de p.** care se obține în mod normal în instalațiile de cocsare întîrziată. Are un conținut mai ridicat de sulf și impurități, motiv pentru care nu este indicat pentru fabricarea electrozilor. Cocsul cu mai mult de 1—1,5% sulf elimină acest element sub diferite combinații la temperaturile ridicate aplicate în operațiile de fabricare a electrozilor, provocînd impurificări. Impuritățile din cocs dozate sub formă de cenușă sau detectate ca elemente chimice (Fe, Si, Ca, Ni, Ti, V, B, Na, K, Cr, Co,

ridicat, permit obținerea unui cocs de calitate superioară, așa-numitul *cocs aciular*, dacă materia primă prelucrată are un conținut ridicat de hidrocarburi aromatice. Pe lîngă procesul de cocsare întîrziată au apărut și alte procese de cocsare. În 1953 Standard Oil Development Company (S.U.A) a introdus cocsarea în strat fluidizat, bazată pe adaptarea tehnicii de fluidizare a solidelor la cocsarea continuă a materiilor prime reziduale, iar în 1974, Exxon Research and Engineering Company (S.U.A.) elaborează procesul de cocsare Flexicoking, care îmbină cocsarea în strat fluidizat cu gazificarea cocsului. Ambele procese au apărut din necesitatea prelucrării unor țițeiuri, respectiv reziduuri petroliere cu conținuturi foarte ridicate de sulf și metale.

Mecanismul reacțiilor de formare a **c. de p.** Formarea **c. de p.** are loc după un mecanism radicalic în lanț, parcurgînd un proces de reacții succesive (sau succesiv-paralele) de forma :

hidrocarburi aromatice → *rășini* → *asfaltene* → *carboizi* (cocs)

Schema este generală pentru orice tip de materie primă petrolieră, dar, atît vitezele de reacție, cît și comportarea fizică a grupelor de compuși sînt diferite, în funcție de caracterul fizico-chimic al materiei prime din care provin. Asfaltenele, fracție insolubilă în *n*-hexan sau *n*-pentan, se prezintă ca o masă amorfă, nevolatilă, de culoare cafenie, dispersată coloidal în produsul petrolier. Structura lor este asemănătoare cu cea a unor mănunchiuri de molecule aromatice, înconjurate de lanțuri laterale de molecule naftenice. În afară de atomi de carbon și hidrogen, asfaltenele mai conțin atomi de azot, oxigen, sulf, vanadiu și nichel. Masa moleculară variază între 3 000 și 5 000. Fracția de rășini are, în general, o structură similară asfaltenelor. Rășinile sînt solubile în *n*-pentan și insolubile în propan. Media masei moleculare a rășinilor diferă de cea a asfaltenelor cu 200—300 unități. Comportarea la cocsare a hidrocarburilor aromatice și alchilaromatice (care la rîndul lor pot proveni prin dehidrogenarea naftenelor) este complicată de o multitudine de reacții, toate fiind determinate de temperatură, presiune, prezența hidrogenului sau a altor aromatice ce pot acționa ca acceptori de hidrogen, prezența olefinelor și a altor produși de descompunere. Deși produsele obținute sînt deosebit de complexe, nucleul aromatic își menține identitatea într-o mare varietate de reacții termice. Principalele reacții suferite de alchilaromatice în procesul de cocsare sînt : dezalchilarea de la inelul aromatic, cracarea lanțurilor alifatice laterale, dehidrogenarea lanțurilor laterale, reacțiile de condensare, izomerizarea grupurilor alchilice laterale și disproporționarea. Reacțiile de condensare care interesează în mod special formarea **c. de p.** pot apărea în trei tipuri principale : condensare intramoleculară, condensare intermoleculară (la care participă grupuri alchil) și condensare intermoleculară (la care participă inele aromatice). Comportarea rășinilor și asfaltenelor se consideră similară aromaticelor în măsura în care se acceptă că acestea sînt produse de condensare avansată a hidrocarburilor aromatice policiclice. În acest sens trebuie făcută o deosebire netă între rășinile și asfaltenele naturale (preexistente într-o materie primă nesupusă unor procese termice de prelucrare) și rășinile asfaltene secundare (rezultate prin reacții simultane de condensare avansată a poliaromaticelor și prin perfecționarea și ordonarea structurii asfaltenelor naturale, cu urmare a proceselor termice). Moleculele de asfaltene și rășini naturale au lanțuri laterale relativ lungi, care sînt descompuse cu ușurință la încălzire. Heteroatomii de oxigen, sulf și azot se pot plasa în lanțurile laterale, atașa scheletului aromatic între planurile de hidrocarburi aromatice sau atașa intrinsec scheletului aromatic. Cînd se supune cocsării o materie primă cu un conținut ridicat de asfaltene primare au loc reacții de descompunere termică din care rezultă o concentrație ridicată de radicali benzenici cu dimensiuni mari, chiar la începutul procesului. Între aceștia au loc reacții de condensare, prin care se formează noi radicali aromatici de mase moleculare mari, lipsiți de mobilitate. Astfel, se ajunge prea repede la formarea rețelei de cocs, care nu a avut suficient timp să se ordoneze și păstrează, în esență, structura asfaltenelor, respectiv a rășinilor preexistente, inclusiv heteroatomii conținuți de acestea. În cel de-al doilea caz, concentrația de radicali benzenici este mică la începutul procesului, ceea ce duce la realizarea unor reacții de condensare lente. Acest lucru permite aromatizarea și, deci, ordonarea treptată a materiei prime, conducînd implicit la obținerea unui cocs calitativ superior. În realitate, cele două mecanisme se întrepătrund și se influențează reciproc, competiția dintre vitezele reacției de descompunere termică și reacției de condensare fiind esențială pentru calitatea și cantitatea cocsului obținut. Cercetări recente explică mecanismul de formare a **c. de p.** prin apariția și dezvoltarea în materialul supus cocsării a celei de a doua faze semilichide — mezofază. Trăsătura specială a mezofazei este anizotropia optică, ceea ce sugerează că posedă o structură cristalină, deși păstrează unele din proprietățile lichidelor. La începutul procesului, mezofaza, constituită din compuși aromatici cu mase moleculare mari, se separă din lichidul izotrop sub formă de picături sferice avînd un grad considerabil de ordonare moleculară cu planele hidrocarburilor aromatice dispuse paralel (fig. 1). Planele aromatice sînt aranjate paralel cu diametrul sferei, dar se curbează, astfel încît devin perpendiculare la suprafața sferei. Prin continuarea procesului, sferele se unesc și pot fi formate regiuni extinse cu orientare uniformă, care devin ulterior cocs. Teoria formării mezofazei explică formarea diferitelor structuri de cocs, de la cele orientate cu structuri de curgere fibroase pînă la cele alcătuite din mozaicuri fine cu preponderență de material izotrop.

Proprietăți fizice și chimice, **C. de p.** este un produs solid, poros, de culoare neagră, compus din molecule mari de hidrocarburi sărace în hidrogen și conținînd un procent ridicat de atomi de carbon. Aceste molecule sînt hidrocarburi aromatice policondensate aranjate în „stivă", care la cocsurile de calitate superioară prefigurează structura grafitului. În plus, cocsul conține sulf, metale (vanadiu, nichel etc.) și materii volatile constituite din hidrocarburi absorbite în porii cocsului în urma procesului de cocsare. Atît caracteristicile fizice și chimice cît, mai ales, structura depind de tipul de **c. de p.** În tabelul 1 se prezintă cîteva dintre cele mai comune proprietăți ale **c. de p.** Cea mai generală clasificare împarte **c. de p.** în următoarele trei categorii, în funcție de aspectul și proprietățile fizico-chimice : cocs spongios, cocs sub formă de fagure de miere, cocs aciular. *Cocsul spongios* provine din materii prime de prelucrare primară (reziduuri de distilare atmosferică și de vid). Prezintă un aspect spongios, cu pori mici, fără interconexiuni și mărginiți de pereți relativ groși. *Cocsul spongios* este **c. de p.** care se obține în mod normal în instalațiile de cocsare întîrziată. Are un conținut mai ridicat de sulf și impurități, motiv pentru care nu este indicat pentru fabricarea electrozilor. Cocsul cu mai mult de 1—1,5% sulf elimină acest element sub diferite combinații la temperaturile ridicate aplicate în operațiile de fabricare a electrozilor, provocînd impurificări. Impuritățile din cocs dozate sub formă de cenușă sau detectate cu elemente chimice (Fe, Si, Ca, Ni, Ti, V, B, Na, K, Cr, Co,

Mo) sînt importante deoarece influenţează conductivitatea electrică a electrozilor. La electrozi se cer conductivităţi electrice mari, respectiv, rezistivităţi electrice reduse pe care cocs cu proprietăţi adecvate fabricaţiei de electrozi siderurgici. Calcinarea elimină substanţele volatile din **c. de p.** şi transformă hidrocarburile grele în cocs adiţional. Proprietăţile

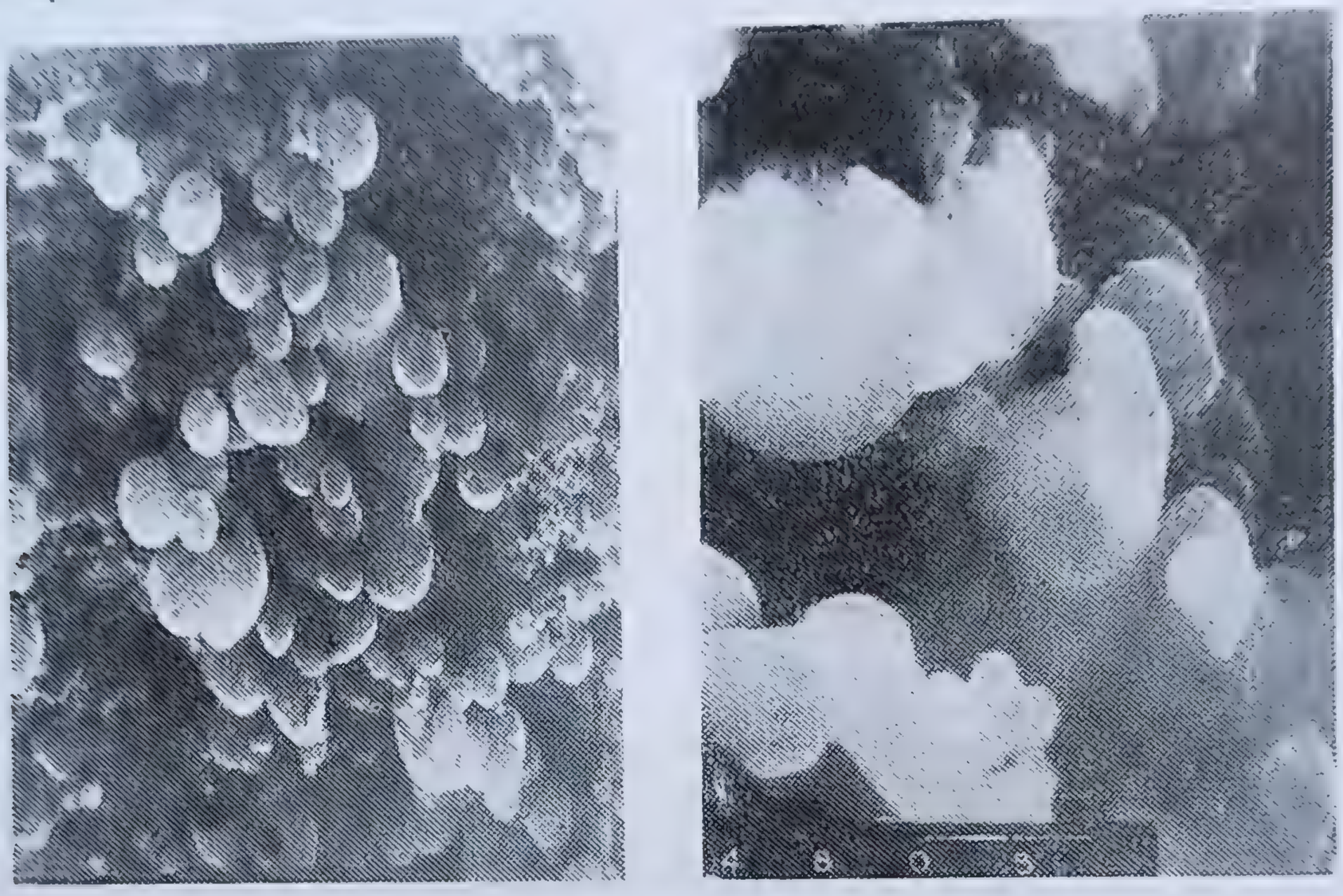


Fig. 1. Mecanismul de formare a cocsului de petrol (*a*) ; structura mezofazei (*b*).

cocsul spongios nu le poate asigura. *Cocsul acicular* se obţine din materii prime cu un caracter aromatic avansat şi cu un conţinut redus de sulf şi cenuşă, cum sînt : reziduurile de

Tabelul 1

Proprietăţile cocsului de petrol

Componente	Valori
Densitate în vrac, g/cm³	0,6—0,7 ; 0,9—1,04*
Volatile, % greut.	6—14
Carbon fix, % greut.	86—95
Cenuşă, % greut.	0,01—0,60
Sulf, % greut.	0,2—6
Vanadiu, % greut.	0,01—0,1

* Valorile mai mici sînt pentru cocsarea întîrziată, valorile mai mari pentru cocs în strat fluidizat.

cracare termică şi catalitică, reziduurile de la piroliza gazelor, benzinelor şi, mai ales, motorinele, extractele de la solventarea uleiurilor. În condiţii specifice de cocsare, componenţii aromatici ai materiilor prime conduc prin reacţii de dehidrogenare şi policondensare la o structură densă cu un grad avansat de orientare a structurilor aromatice şi de cristalinitate. Porii acestui tip de cocs sînt elipsoidali, foarte înguşti şi comunică între ei prin pereţii corespunzători diametrelor mari. Prin sfărîmare cocsul formează ace, de unde şi denumirea de cocs acicular. Structura aciculară apare după calcinare. Calcinarea constă din tratarea la temperaturi ridicate a cocsului brut, un anumit timp, în zone de reacţie de compoziţie dată. Scopul principal al calcinării este acela de a obţine un

fizico-chimice ale cocsului brut suferă schimbări considerabile în timpul calcinării. Porozitatea totală şi densitatea reală a particulelor de cocs cresc, de asemenea, conţinutul de carbon fix. Rezistivitatea electrică se micşorează, la fel conţinutul de hidrogen şi apă. Prin calcinare are loc definitivarea structurii **c. de p.** În cocsul brut există zone de structuri ordonate cristaline, dar diferite de structura grafitului. În reţeaua hexagonală a cristalitelor, legăturile sînt foarte puternice şi nu pot fi distruse decît, eventual, la temperaturi foarte ridicate. Între straturile separate cu structuri hexagonale energiile de legătură sînt mai mici, permiţînd reacţii chimice. Distanţa dintre straturi poate creşte fără schimbarea organizării scheletului de atomi de carbon, sau poate descreşte pînă la valoarea de 3,36 Å, corespunzătoare grafitului. Dimensiunile şi organizarea cristalitelor realizate în timpul calcinării determină rezistivitatea electrică, porozitatea şi coeficientul de dilatare termică (CTE), esenţial pentru rezistenţa la şocuri termice. Lanţurile laterale scurte de CH_3—, SH sau H determină reactivitatea chimică a cocsului. Prezenţa acestor lanţuri laterale rămase chiar şi după calcinare poate fi recunoscută prin măsurarea raportului C/H. Temperaturile industriale de calcinare sînt de cca 1300°C. Se consideră că aceasta este şi începutul grafitizării **c. de p.**, proces care se continuă şi termină la 2800...3000°C. **C. de p.** acicular este utilizat în exclusivitate pentru obţinerea electrozilor de grafit cu diametre mari, folosiţi la cuptoarele electrice de foarte mare putere (UHP-ultra high power) pentru fabricarea oţelului. *Cocsul sub formă de fagure de miere*, de calitate intermediară, se obţine din materii prime cu un conţinut scăzut de răşini şi asfaltene. După calcinare şi grafitizare parţială acest cocs poate produce anozi de calitate satisfăcătoare pentru industria aluminiului. Porii sînt elipsoidali şi uniform distribuiţi, unidirecţionali şi interconectaţi, formînd o evidentă structură de fagure de miere dacă se secţionează transversal diametrele mici. Principalele sale utilizări sînt la confecţionarea anozilor pentru industria aluminiului şi drept combustibil. Industriile de fabricare a electrozilor şi

grafitului utilizează un procent mic de cocs în comparaţie cu totalul cocsului fabricat în lume (v. tabelul 2).

Tabelul 2

Utilizarea cocsului de petrol brut*

Destinaţie	Mil.t/an	% greut.
1. Calcinare	9,0	53,9
— Anozi pentru industria aluminiului	6,9	41,3
— Alte utilizări : electrozi din grafit, carbon pur etc.	2,1	12,6
2. Combustibili cu cenuşă scăzută (centrale termice, cuptoare pentru ciment)	2,7	16,1
3. Metalurgia feroasă (furnale, turnătorie, diverse amestecuri)	4,1	21,5
4. Reactanţi de înaltă puritate (carburi, feroaliaje etc.)	0,9	5,4
Total :	16,7	100,0

* Datele se referă la statele vest-europene, S.U.A. şi Japonia.

Fabricarea c. de p.

C. de p. se fabrică în rafinăriile de prelucrare a ţiţeiului. Procesul de cocsare este în esenţă o cracare termică la presiune scăzută din care rezultă gaze, benzină, distilate medii şi cocs. Cele mai obişnuite instalaţii de cocsare sînt cele de cocsare întîrziată. În fig. 2 este prezentată o schemă simplificată a unei instalaţii de cocsare întîrziată. Operaţiile uzuale în un proces de cocsare sînt următoarele :

— Materia primă de cocsare este încălzită în zona de convecţie a cuptorului şi introdusă în coloana de fracţionare. Produsul de la baza coloanei alcătuit din materia primă din care s-au separat fracţiile uşoare şi reciclul (fracţia din materia primă neconvertită în produse), rezultat din vaporii ce ies pe la vîrful camerei de cocsare, este pompat în zona de radiaţie a cuptorului unde se încălzeşte la 495...500°C. În cuptor se injectează abur (apă) pentru a creşte turbulenţa în tuburi şi a reduce depunerea de cocs pe pereţii acestora.

— Materia primă încălzită astfel şi în care s-a declanşat deja reacţia de cracare este introdusă direct în camera de cocsare printr-un ştuţ situat la bază. În camera de cocs materialul este supus unei detente. Ca urmare, o parte din el se vaporizează şi părăseşte camera pe la vîrf, împreună cu produsele de cracare. În materialul lichid rămas în cameră, din cauza temperaturilor ridicate şi a timpului mare de şedere, pe lîngă reacţii de cracare apar şi reacţii de condensare cu formare de cocs. Nivelul creşte treptat în cameră şi după un timp (aproximativ 24 ore), cca 60—80% din cameră se umple ; fluxul din cuptor se trece în altă cameră, golită în prealabil.

— Produsele de cracare, rezultate în cameră, ies continuu pe la vîrful acesteia şi sînt dirijate în coloana de fracţionare

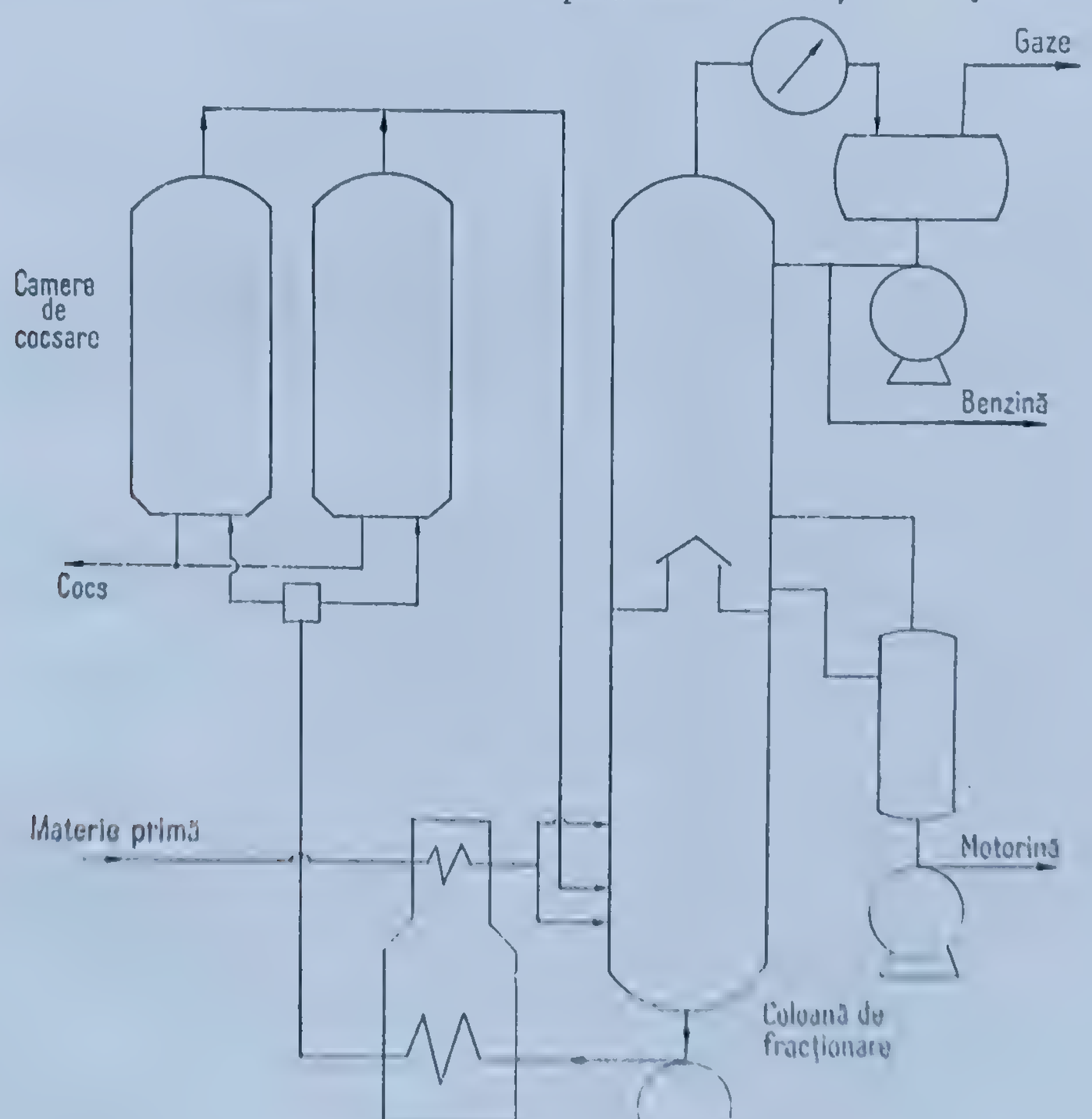


Fig. 2. Schema unei instalaţii de cocsare întîrziată.

Produsul greu nereacțional — reciclul — este recirculat prin cuptor în camera de cocsare.

— Operațiile care au loc după umplerea și închiderea unei camere de cocsare sînt următoarele : striparea cu abur pentru îndepărtarea hidrocarburilor reziduale reținute în cocs, răcirea cu apă, forarea și tăierea cocsului, închiderea camerei, încălzirea și proba de etanșeitate care pregătește camera pentru începerea unui nou ciclu. Ciclul de funcționare a camerei de cocsare este astfel alcătuit ca durata de umplere să fie egală cu durata operațiunilor de decocsare. Tăierea cocsului se face cu dispozitive hidraulice, care asigură realizarea unor jeturi de apă cu presiune ridicată (presiunea pompei de apă 150—200 bar). Principalii parametri care determină calitatea și randamentul cocsului și a celorlalte produse rezultate din procesul de cocsare întîrziată sînt : temperatura, presiunea și rația de recirculare. Temperatura procesului de cocsare se consideră a fi temperatura transferului cuptorului 495... 500°C. Temperaturile în camera de cocsare sînt variabile atît în timp, cît și pe înălțimea camerei datorită caracterului endoterm al procesului și pierderilor prin pereții camerii și sînt funcție de temperatura transferului. În general, în partea inferioară, se ating valori ale temperaturii de ordinul 460... 480°C, ajungînd în partea superioară la 430...450°C. Creșterea temperaturii pe cameră duce la scăderea randamentului de cocs. Presiunea la care lucrează o cameră de cocsare este de 2—4 bar. Creșterea presiunii de lucru la cocsare mărește randamentul de cocs, îmbunătățindu-i totodată calitatea. Operarea instalațiilor de cocsare întîrziată se face la rație de recirculare de 0,2—0,4. Creșterea acesteia aduce îmbunătățiri însubstanțiale ale cantității și calității cocsului obținut. Influența recirculării asupra distribuției produselor de reacție reiese din datele tabelului 3. În procesul de cocsare întîrziată se mai obțin, simultan cu cocsul, gaze, benzine și distilate medii (petrol, motorine). Caracteristicile acestor produse sînt comune celor rezultate din procese de cracare termică. Benzinele de cocsare au un caracter nesaturat (cifra de iod 60—100) și cifre octanice cuprinse între 59 și 65. Benzina de cocsare se hidrofinează și, apoi, se reformează catalitic. Motorinele grele, conținînd, de obicei, pînă la 20% hidro-

Tabelul 3

Influența raportului de recirculare în procesul de cocsare întîrziată

Randamentul în produse, % greut.	Raportul de recirculare, % vol.		
	0	20	40
C_3	4,0	5,5	6,0
Cocs	15,5	18,0	20,0
Benzină (C_4 — 204°C)	13,0	15,0	15,5
Motorină (204...343°C)	21,5	26,0	28,5
Motorină grea	46,0	36,0	29,5

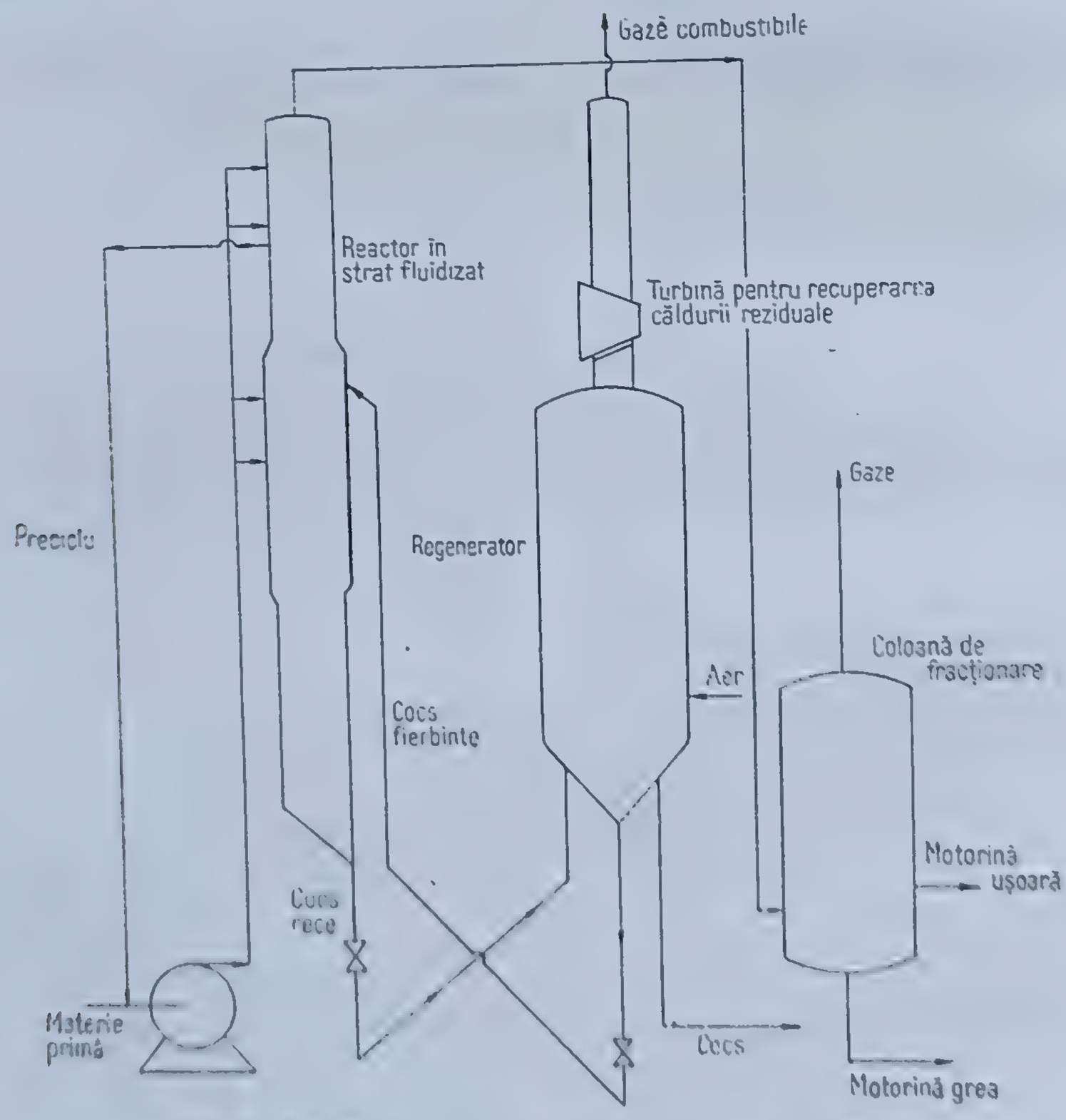


Fig. 3. Schema unei instalații de cocsare în strat fluidizat.

carburi nesaturate se întrebuinţează frecvent ca materie primă pentru cracare catalitică. Motorina uşoară, după hidrofinare, poate constitui component pentru combustibil Diesel. Instalaţiile de cocsare în strat fluidizat au faţă de instalaţiile de cocsare întîrziată obişnuite avantajul unei operaţii continue de evacuare a cocsului. În fig. 3 este prezentată schema unei instalaţii de cocsare în strat fluidizat. Materia primă, preîncălzită, este introdusă într-un reactor, în care are loc cocsarea, purtătorul de căldură fiind format din particule de cocs menţinute în strat fluidizat. Prin cracare se formează gaze, benzină şi distilate medii şi grele ce părăsesc reactorul prin partea de sus. Cocsul format se depune pe particulele de cocs din reactor, mărind diametrul şi, deci, şi greutatea acestora. Particulele de cocs sînt trecute în regenerator, unde are loc arderea unei cantităţi corespunzătoare eliberării necesarului de căldură, care să satisfacă bilanţul termic reactor — regenerator. Din regenerator se evacuează continuu cantitatea de cocs corespunzătoare diferenţei dintre cocsul produs în reactor şi cel ars în regenerator. În regenerator se arde aproximativ 6—7% din cocsul produs. Transportul cocsului în instalaţie se realizează cu abur. Temperatura medie în reactor se menţine la 490...550°C, iar în regenerator la 660...700°C. Materiile prime utilizate sînt, în general, păcurile de la distilarea în vid. Se pot însă folosi materii prime oricît de grele cu cifra de cocs pînă la 50%. În instalaţiile de cocsare în strat fluidizat se urmăreşte obţinerea de randamente maxime de distilate medii. Comparativ cu cocsarea întîrziată, în cocsarea fluidă, la aceeaşi materie primă, randamentul de cocs, ca şi cel de benzină, este mai mic (tabelul 4). Ca rezultat al tratamentului ciclic, particulele de cocs devin sferice şi au o structură stratificată, asemănătoare foilor într-o ceapă. Din acest motiv, şi datorită conţinutului mare de impurităţi, calitatea cocsului este slabă şi se utilizează drept combustibil. Prin integrarea cocsării în strat fluidizat cu gazificarea cocsului, Exxon Research and Engineering Co. (S.U.A.) a elaborat procesul „Flexicoking", prin care se converteşte cocsul format în gaze cu un conţinut scăzut de sulf. În fig. 4 se prezintă

Tabelul 4

Date comparative ale randamentelor de produse în cocsarea întîrziată şi cocsarea în strat fluidizat

Produse :	Randamentul, % greut.	
	Cocsare întîrziată	Cocsare în strat fluidizat
Gaze (C_3 şi mai uşoare)	6	5,5
C_4	1,5	1,0
Benzină (cu final 220°C)	17,0	10,0
Distilate medii	53,5	72,0
Cocs	22	11,5

schema simplificată a unei instalaţii Flexicoking. Materia primă reziduală este injectată în reactor, unde are loc reacţia de cracare termică din care rezultă produse sub formă de vapori şi cocs depus pe particulele de cocs de fluidizare. Produsele de cracare în fază gazoasă sînt răcite într-un vas spălător (scrubber), localizat la vîrful reactorului. Fracţiile mai grele sînt condensate în acest vas şi recirculate în reactorul de cocsare. Fracţiile uşoare sînt evacuate pe la vîrful vasului de spălare către o coloană de fracţionare. Căldura necesară reacţiilor endoterme în reactor este asigurată de particulele de cocs care circulă între reactor şi vasul de încăl-

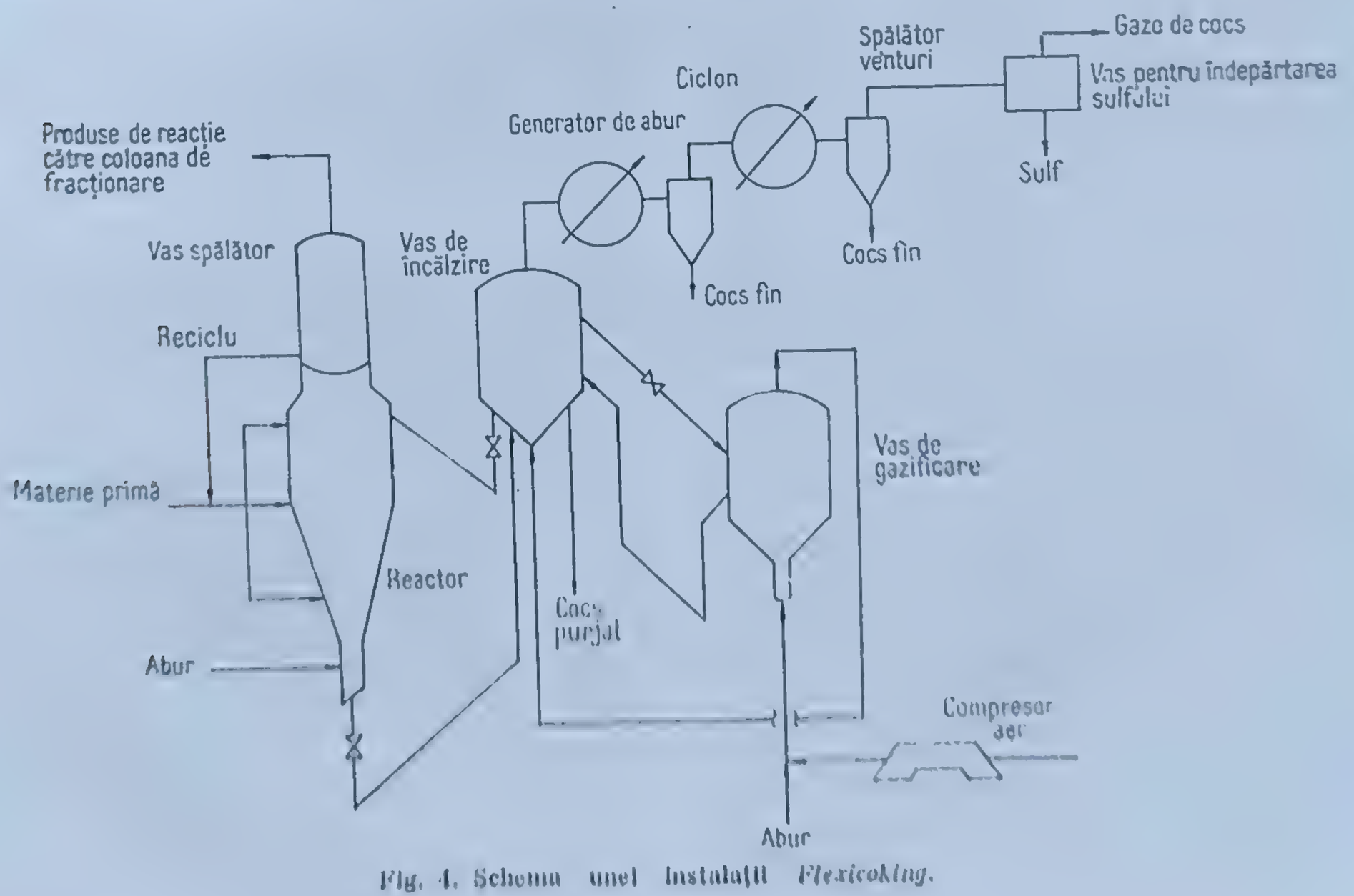


Fig. 4. Schema unei instalaţii Flexicoking.

zire. Cocsul format în reactor şi depus pe particulele de cocs trece, împreună cu acestea, în vasul de încălzire, unde este parţial devolatilizat obţinîndu-se gaze şi cocs rezidual. Cocsul rezidual este trecut în vasul de gazificare unde, la temperatură ridicată în prezenţa aerului sau oxigenului şi vaporilor de apă, este transformat într-un amestec de hidrogen, apă, oxid de carbon şi dioxid de carbon. Gazul produs prin gazificare este reintors în vasul de încălzire, unde se răceşte furnizînd cantitatea de căldură care este transportată, împreună cu particulele de cocs, în reactor. Gazul de cocs care părăseşte încălzitorul trece prin cicloane, pentru îndepărtarea cocsului antrenat, şi printr-un vas care îndepărtează compuşii cu sulf şi apoi la un generator de abur, în final, acesta conţinînd maximum 0.2% greut. sulf.

COCSIFICAREA CĂRBUNILOR, proces de descompunere termică a cărbunelui în absenţa aerului. Vechea denumire de distilare la temperatură înaltă (sau joasă) este greşită, deoarece produsele rezultate în urma acestui proces (gaze, ape, gudroane şi reziduu solid) nu sînt preexistente în compoziţia iniţială a cărbunelui, ci sînt rezultatul unei serii de descompuneri urmate de reacţii secundare de cracare, polimerizare, dehidrogenare, decarboxilare, dezalchilare etc. care au loc datorită energiei termice furnizate. În tehnologia cărbunelui sînt curent utilizate procese pirogenetice de temperatură joasă (500...600°C), semicarbonizarea, şi procese pirogenetice de temperatură înaltă (1 000...1 100°C), cocsificarea. În trecut şi astăzi, în unele situaţii speciale, îşi găsesc justificare procesele pirogenetice aplicate huilelor de gaz la temperaturi de 750...850°C, pentru fabricarea gazului de iluminat şi a unui cocs utilizabil pentru încălzitul casnic. Scopul semicarbonizării este fie obţinerea de combustibil defumaţi (care ard fără fum), fie obţinerea semicocsului, semifabricat ce dă posibilitatea introducerii huilelor necocsificabile sau slab cocsificabile în şarjele de cocs şi suplinirea deficitului de huile slabe degresante. Cocsificarea se face pentru obţinerea cocsului. Oricare ar fi scopul semicarbonizării sau al cocsificării, economicitatea procesului este condiţionată de valorificarea integrală complexă a tuturor produselor rezultate. Indiferent de temperatura la care are loc procesul, acesta are ca rezultat un reziduu solid (semicocs sau cocs), produse lichide (ape pirogenetice, gudroane) şi gaze. Produsele rezultate din proces, atît din punct de vedere calitativ, cît şi din punct de vedere cantitativ depind de materia primă şi de condiţiile tehnologice de prelucrare.

Materia primă, atît pentru semicarbonizare, cît şi pentru cocsificare, o formează huilele în diverse stadii de carbonificare cu conţinut de cenuşă sub 10%, deci huile special spălate pentru utilizare în procesul respectiv. Pentru semicocsificare se folosesc, în general, huile flambante şi, uneori, huile de gaz cu slabe însuşiri de aglutinare şi cocsificare, cu cifră de cod în clasificarea internaţională peste 700. În general, conţinutul de materii volatile ale masei combustibile a cărbunelui utilizat în procesul de semicocsificare este cuprins între 37 şi 45%. Obţinerea semicocsului din cărbuni bruni şi, în general, din cărbuni cu conţinut foarte mare de materii volatile aduce, pe de o parte, randamente scăzute în semicocs, iar, pe de altă parte, necesitatea spălării cărbunilor la conţinuturi de steril foarte mici (deoarece acesta rămîne integral în semicocs, ceea ce face neeconomică şi uneori imposibilă realizarea procesului). Obţinerea cocsului în condiţii clasice impune existenţa însuşirilor de aglutinare şi cocsificare pentru majoritatea huilelor utilizate. Prin însuşiri de aglutinare şi cocsificare se înţelege totalitatea însuşirilor datorate trecerii cărbunilor, în procesul de pirogenare, în intervalul de temperatură 350...420°C, printr-o fază plastică mai mult sau mai puţin vîscoasă, specifică fiecărei huile, în urma reacţiilor de descompunere termică a materialului cărbunos de o anumită structură. Capacitatea de aglutinare este o consecinţă a trecerii cărbunelui în fază plastică şi reprezintă aptitudinea cărbunelui de a da un cocs bine topit, sinterizat în masă. Ea se măsoară prin posibilitatea de a îngloba, în faza plastică, anumite cantităţi de material inert (antracit) fără a afecta structura topită a cocsului. Capacitatea de cocsificare este definită prin totalitatea modificărilor de volum ce apar în timpul şi după fenomenul de plastifiere, modificări ce determină rezistenţa şi structura cocsului. Ea are ca măsură dilatarea (variaţiile de volum ale masei) în timpul descompunerii termice, determinată fie cu aparate numite dilatometre, fie prin comparare cu cocsuri realizate în condiţii standard. Ea constituie efectul atît al reacţiilor de depolimerizare a materialului cărbunos, cît şi al reacţiilor ce au loc între produşi şi se soldează cu formarea cocsului. Dintre cărbuni, numai huilele de cocs formate în jurasic au capacităţi de aglutinare şi cocsificare potrivite pentru obţinerea unui cocs de calitate, fără alte adaosuri. Acestea reprezintă însă numai 4% din totalul rezervelor de huilă ale lumii, ceea ce se situează cu mult sub necesarul de huile cocsificabile şi implică folosirea în şarje a unor amestecuri de cărbuni, capabile să satisfacă cerinţele de aglutinare şi cocsificare. Capacităţile de aglutinare şi cocsificare sînt condiţionate, pe de o parte, de compoziţia carbopetrografică a cărbunilor, iar, pe de altă parte, de gradul de carbonificare. Dintre componenţii carbopetrografici, maceralele din grupa vitrinitului condiţionează în primul rînd calitatea cocsului. Însuşirile cele mai favorabile de aglutinare şi cocsificare le are vitrinitul cu 85% carbon, cu o reflectanţă de aproximativ 1,3—1,5%. La acest procent de carbon, structura masei cărbunoase ajunge la un punct critic cu însuşiri specifice, în care capacitatea de a forma un cocs de calitate este maximă. La conţinuturi mai mici sau mai mari de carbon ale vitrinitului, însuşirile de aglutinare şi cocsificare scad. La huilele flambante, vitrinitul plastifiază, dar nu încorporează material inert ; la huilele de gaz, aglutinarea este bună, iar la cele grase este excesivă, deci cocsificarea devine deficitară datorită degajărilor mari de gaze în timpul plastifierii, care umflă faza plastică şi conferă rezistenţă mecanică scăzută cocsului. Dincolo de 85% carbon, la huilele slabe, fenomenul de aglutinare scade şi în consecinţă se diminuează şi calitatea cocsului. Exinitul este cel care în timpul încălzirii se topeşte şi trece în majoritatea cazurilor în produse volatile (gaze şi gudroane). Masa minerală are o acţiune de micşorare a capacităţii de aglutinare, întocmai ca şi fuzitul, şi, în consecinţă, de îmbunătăţire a însuşirilor de cocsificare, în special pentru huilele grase şi de gaz. După comportarea în procesul de cocsificare, constituenţii petrografici ai cărbunilor au fost grupaţi în : reactivi (vitrinit, exinit şi, parţial, semifuzinit) şi inerţi (inertinitul şi masa minerală). Din analiza comportării acestor macerale se desprinde concluzia că cei mai buni cărbuni pentru cocsificare sînt cărbunii predominant vitrinitici şi claritici ; duritul, fuzitul şi masa minerală sînt cu totul nedorite.

Cauzele aglutinării. Teoriile mai noi, ce acceptă masa humică ca purtătoare a însuşirilor de plastifiere, consideră cărbunele ca fiind alcătuit din micelii între care există anumiţi pori, numărul şi suprafaţa acestora fiind minime în zona huilelor de cocs. În timpul încălzirii, miceliile cărbunelui capătă oscilaţii termice efectuînd mişcări de reaşezare favorizate de filmul lubrefiant de materii volatile. Umflarea este provocată de degajarea materiilor volatile, care, în cazul porozităţii minime (huile de cocs), au viteză de formare mai mare decît cea de difuzare prin pori. Teoria izogelică consideră masa organică formată din trei tipuri de polimeri omologi, şi anume : polimeri mari, insolubili, legaţi puternic chimic ; polimeri medii, cu oarecare mobilitate, legaţi prin forţe Van der Waals ; polimeri mici, solubili, nelegaţi prin nici un fel de forţe. Se consideră că rămînerea în masa cărbunelui un timp mai îndelungat a componenţilor mai uşori provoacă formarea unui film fluid, care permite mobilitatea şi reorganizarea polimerilor mari cu formarea unei reţele spaţiale întinse. Teoria lui van Krevelen consideră că îmmulerea şi aglutinarea se datoresc acţiunii produselor descompunerii masei organice formate din macromolecule aromatice condensate, legate

prin structuri nearomate. Descompunerea termică constă într-o depolimerizare prin ruperea punților de legătură nearomatice. Plastifierea se datorește compușilor metastabili formați, iar combinarea radicalilor liberi și a produselor primare conduce la legarea macromoleculelor într-o rețea întinsă (semicocsul) și degazarea masei organice. La 85—90% carbon, aromatizarea avansată și relaxarea structurii prin ruperea grupelor de legături rigide favorizează mobilitatea și reașezarea macromoleculelor. La peste 90% carbon, macromoleculele sînt deja prea extinse și formează o structură mult prea rigidă și compactă pentru a permite mobilitatea și reașezarea macromoleculelor benzenice policondensate. O teorie asemănătoare prezintă V. Kasatocikin, menționînd că unitățile structurale sînt legate în spațiul tridimensional prin punți de legături nearomatice, care în procesul de cocsificare se rup formînd apoi o fază lichidă. Aceasta favorizează mișcările de reorientare a unităților structurale macromoleculare și condensarea acestora cu formarea unei rețele cu întindere mare, precum și apariția unui mare număr de combinații lichide și gazoase din resturile grupelor laterale. Capacitatea de aglutinare depinde de numărul și compoziția grupelor laterale.

Cinetica descompunerii pirogenetice a cărbunilor. Procesul descompunerii pirogenetice poate fi conceput schematic prin trei reacții:

I) Cărbune cocsificabil $\xrightarrow{K_1}$ Metaplast (M)

II) Metaplast (M) $\xrightarrow{K_2}$ Semicocs (S) și Gaz primar (G_1)

III) Semicocs (S) $\xrightarrow{K_3}$ Cocs (C) și Gaz secundar (G_2)

Reacția I este o reacție de depolimerizare care duce la un produs instabil ce provoacă plastifierea masei. Reacția II este o cracare cu desprinderea grupelor laterale nearomatice. Gazul format prin aceasta duce la umflarea masei și, concomitent, se produce recondensarea resturilor cu masă moleculară mare, urmată de resolidificarea masei, formarea semicocsului. Reacția III este o degazare secundară, în urma căreia, prin pierderea hidrogenului și metanului, unitățile structurale se unesc formînd lamele aromatice policondensate, caracteristice cocsului. Cinetica procesului se poate prezenta matematic astfel:

$$\frac{dP}{dt} = -K_1 P \tag{1}$$

$$\frac{dM}{dt} = K_1 P - K_2 M \tag{2}$$

$$\frac{dG}{dt} = \frac{dG_1}{dt} + \frac{dG_2}{dt} = K_2 M + K_3 S \tag{3}$$

La temperaturi scăzute de carbonizare, contribuția reacției III este neglijabilă și ecuația (3) devine:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{dG_1}{dt} = K_2 M \tag{4}$$

Considerînd temperatura cu o funcție liniară de timp și integrînd ecuațiile (1), (2) și (3) se constată că temperatura vitezei maxime de degazare diferă cu numai 10...20°C de temperatura plasticității maxime. Pentru $K_1 = K_2 = K$, la temperatură constantă, după rezolvarea ecuației (1) se obține:

$$\frac{dM}{dt} + KM = P_0 e^{-Kt} \tag{5}$$

unde P_0 este produsul inițial. La viteză constantă de încălzire, cînd $T = \alpha t$, se obține:

$$P = P_0 e^{-Kt} \tag{6}$$

$$M = P_0 \bar{K} t e^{-\bar{K}t} \tag{7}$$

$$G = P_0 [1 + (\bar{K}t + 1) e^{-\bar{K}t}] \tag{8}$$

unde $\bar{K}$ este coeficientul redus al vitezei de reacție definit astfel:

$$\bar{K} = \frac{K}{\frac{E}{2RT_t} + 1} \tag{9}$$

unde E este energia de activare; R — constanta universală a gazelor. Creșterea vitezei de încălzire duce la mărirea temperaturii la care se obține viteza maximă de degazare $\frac{dG}{dt}$, aceasta provocînd umflarea în condițiile existenței metaplastului. În acest fel se explică faptul că, la huilele tinere, creșterea vitezei de încălzire duce la îmbunătățirea proprietăților de aglutinare și cocsificare și chiar conferă noi proprietăți. Astfel, cărbunii românești de Petrila și Lonea, neaglutinanți, în condițiile unei încălziri obișnuite, încălziți cu un gradient de temperatură de 5—7 grd/min, pot căpăta însușiri de aglutinare și cocsificare. Pe baza studiilor de difracție cu raze X aplicate cărbunilor de diferite grade de carbonificare, precum și în procesul de cocsificare, s-a ajuns la explicarea mai completă atît a fenomenului de aglutinare, cît și la stabilirea unui paralelism între procesul de carbonificare (natural) și procesul pirogenetic (artificial). Astfel, spectrul de difracție a grafitului, considerat ca fiind carbon 100%, prezintă două linii caracteristice: linia 100, care exprimă dimensiunile rețelei cristaline și linia 002, care prezintă gradul de ordonare a rețelei. În cazul cărbunilor fosili nu apar linii clare de difracție, ci benzi mai mult sau mai puțin accentuate după gradul de carbonificare atins. Astfel, la cărbunii cu un grad mai avansat de metamorfozare apar benzile 002 și 100, pentru ca, în cazul antraciților, acestea să fie distincte și să apară încă două benzi caracteristice la 004 și 110. În felul acesta se confirmă că o dată cu creșterea gradului de carbonificare cresc dimensiunile rețelelor policondensate, precum și gradul lor de orientare în planuri paralele. Admițînd punctele comune teoriilor privind structura chimică a cărbunilor, se poate afirma: odată cu creșterea gradului de carbonificare are loc creșterea dimensiunilor rețelelor aromatice și ordonarea lor, astfel încît structura antracitului este foarte asemănătoare cu a grafitului. În același timp se observă că la cocsificare are loc ruperea grupelor laterale ale lamelelor aromatice policondensate, creșterea dimensiunilor rețelei plane și orientarea reciprocă din ce în ce mai avansată. De aceea se poate afirma că transformările suferite în timpul procesului pirogenetic sînt identice cu cele suferite în carbonificare, cu deosebirea că acestea sînt mult mai intense și mai rapide. În cazul procesului pirogenetic, dislocarea catenelor laterale permite mobilitatea elementelor structurale de bază, precum și posibilitatea condensării acestora cu formarea rețelelor de carbon aromatic. La cărbunii neaglutinanți nu apare faza plastică, datorită punților cu oxigen, punți rigide, care împiedică reașezarea unităților structurale de bază devenind astfel un factor dezorientant. Același lucru se întîmplă cu huilele aglutinante, oxidate în timpul unei depozitări îndelungate, necorespunzătoare. Ținînd cont de cele prezentate anterior se poate afirma că structurile chimice ale carbonificării și pirogenării constau dintr-o succesiune identică de grade de condensare macromoleculară cu atît mai avansate cu cît gradul de carbonificare sau temperatura pirogenării

sînt mai mari. O imagine model posibilă este prezentată în fig. 1.

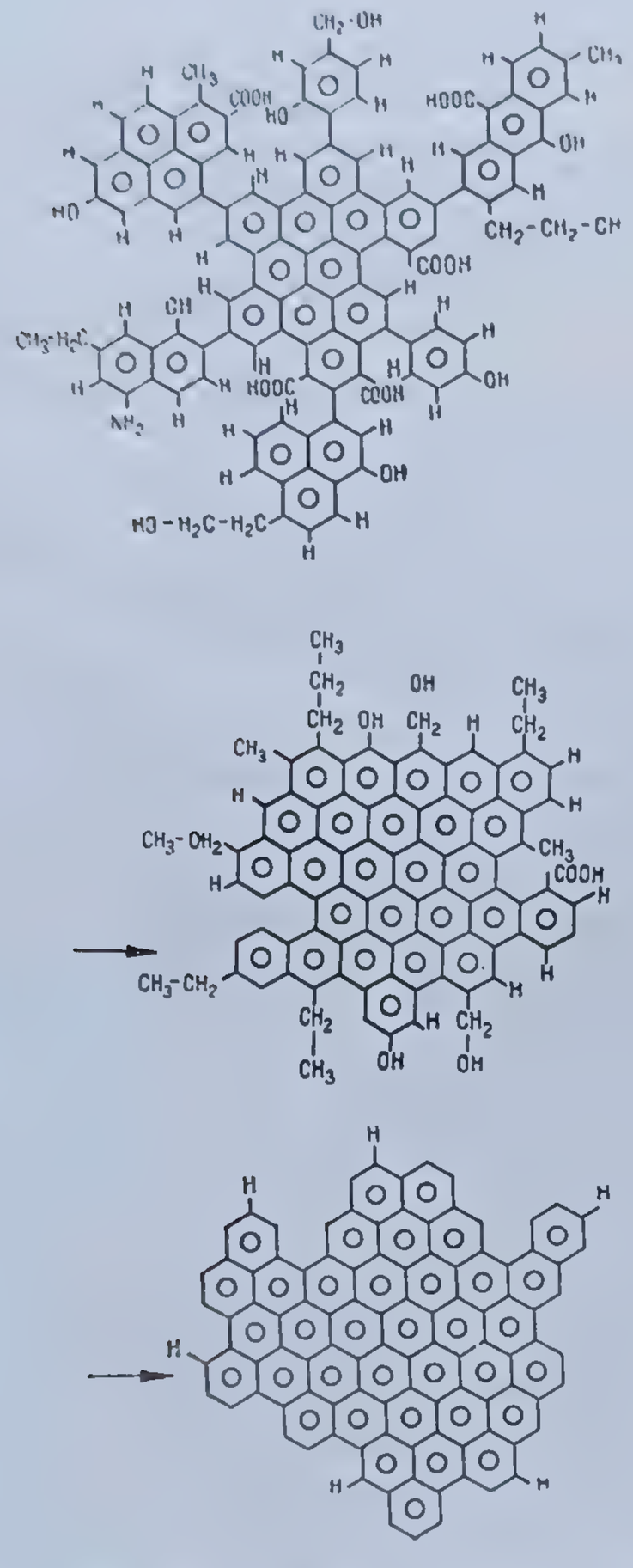


Fig. 1. Transformări ale masei cărbunoase în procesul de carbonificare și pirogenare.

Chimismul descompunerii termice a cărbunilor. În procesul pirogenetic, pînă la 150°C se degajă umiditatea cărbunelui și gazele ocluse, apoi are loc încălzirea pînă la temperatura corespunzătoare începerii descompunerii, cînd apar apa pirogenetică, gazele (dioxid de carbon, hidrogen sulfurat și oxid de carbon). Acestea sînt rezultatul ruperii grupelor funcționale hidroxil, carboxil, carbonil și tionil. Odată cu creșterea temperaturii încep să apară vapori de gudron și gaze formate din hidrocarburi și hidrogen, care provin din desprinderea lanțurilor alifatice întregi și a heterociclurilor cu azot și oxigen. La temperaturi mai ridicate, prin ruperea legăturilor C—H și a grupelor metilice, crește randamentul de hidrogen și metan. Se precizează că aceste produse nu sînt produsele inițiale ale descompunerii termice, deoarece, în condiții normale, produsele primare nu sînt stabile. Acest lucru a fost pus în evidență prin fracționări cu eter etilic efectuate asupra gudroanelor rezultate la cocsificarea sub vid și la cocsificarea obișnuită. Desfășurarea procesului pirogenetic și cantitatea și calitatea produselor volatile sînt influențate de natura materiei prime și de condițiile descompunerii termice. Produsele finale, gazoase și lichide, obținute dintr-un proces pirogenetic au rezultat în urma ruperii unor grupe laterale funcționale, dar și în urma unor reacții secundare chiar între produsele primare ale descompunerii. Principalele reacții ale produselor volatile ce au loc o dată cu creșterea temperaturii sînt :

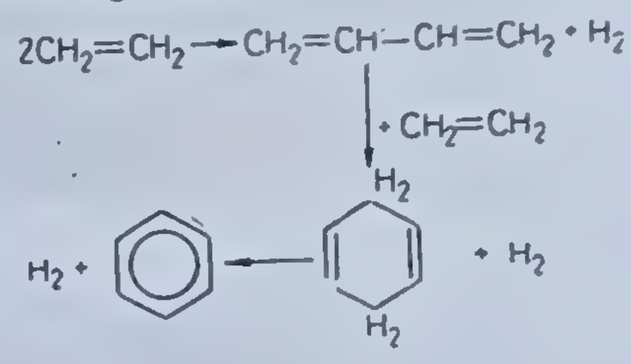
— Cracarea hidrocarburilor parafinice cu formare de metan, hidrogen sau olefine :

$$C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$$

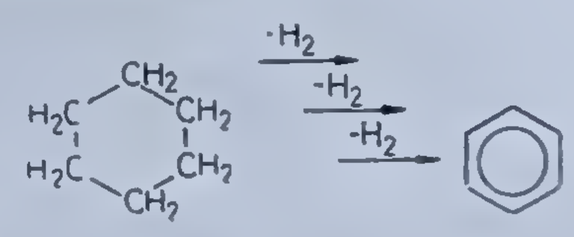
$$C_4H_{10} = C_3H_6 + CH_4$$

$$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$$

— Polimerizările olefinelor la peste 650°C cu formarea benzenului și a hidrogenului :

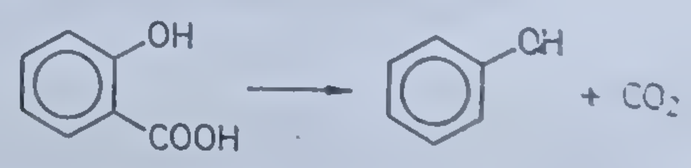


— Dehidrogenarea naftenelor :

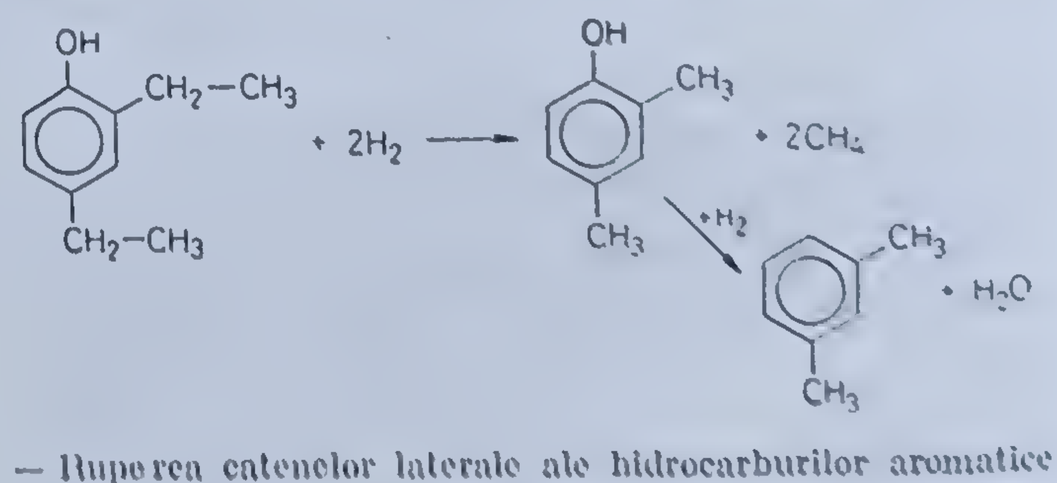


— Decarboxilarea acizilor alifatici și hidroxiacizilor aromatici cu formarea de dioxid de carbon și hidrocarburi sau fenoli :

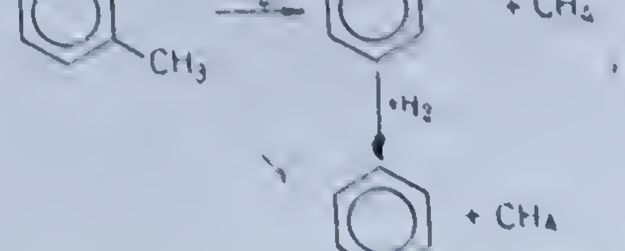
$$CH_3-CH_2-COOH \rightarrow CH_3-CH_3 + CO_2$$



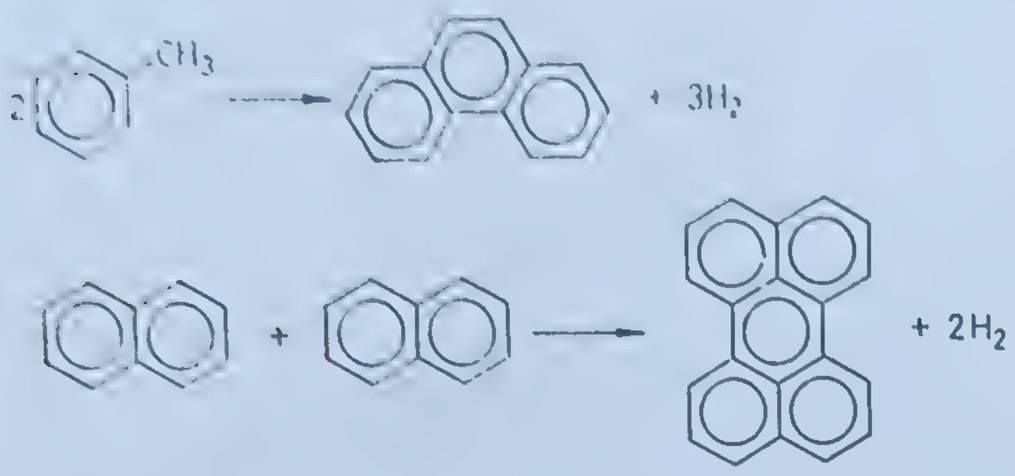
— Reducerea și dezalchilarea fenolilor superiori cu formare de hidrocarburi aromatice, alifatice și apă pirogenetică :



— Ruperea catenelor laterale ale hidrocarburilor aromatice în prezența hidrogenului cu formare de benzen și metan :



Dehidrogenări şi copolimerizări cu formarea hidrocarburilor aromatice policondensate :



— Copolimerizări de hidrocarburi aromatice cu compuşi cu oxigen, sulf sau azot cu formare de răşini, carboide şi asfaltene cu masă moleculară mare.

Alcătuirea şarjelor de cocsificare. Datorită deficitului mondial de huile cocsificabile, şarjele pentru fabricarea cocsului au devenit amestecuri complexe, în componenţa cărora poate intra orice cărbune cu condiţia ca amestecul să îndeplinească următoarele cerinţe : asigurarea compoziţiei chimice (criteriul chimic) ; asigurarea proprietăţilor de aglutinare şi cocsificare (criteriul de aglutinare) ; asigurarea unei exploatări normale a cuptoarelor, în sensul păstrării zidăriei şi evacuării cocsului (criteriul de exploatare). Pentru satisfacerea cerinţelor compoziţiei chimice se impun conţinutul de materii volatile, de cenuşă, de sulf şi de fosfor. Conţinutul de materii volatile ale şarjei trebuie să se situeze în intervalul 21—28 %. În cazul introducerii unor cantităţi mari de huile de gaz, cu peste 35 % materii volatile, este necesară reducerea în medie a conţinutului de volatile, prin adaosuri de degresanţi şi anume : huile slabe cu 16—18 % volatile, semicocs cu 12—16 % volatile sau chiar praf de cocs cu 1—2 % volatile. Praful de cocs folosit drept degresant dă posibilitatea introducerii unei mari cantităţi de cărbuni necocsificabili şi necesită o granulaţie foarte fină pentru a nu înrăutăţi aglutinarea. Conţinutul de cenuşă a şarjei de cărbuni trebuie să fie sub 10 %, deoarece ea rămîne integral în masa cocsului, cocsul îmbogăţindu-se în cenuşă cu atît mai mult cu cît randamentul global de cocsificare este mai redus. Conţinutul de cenuşă a şarjei este o caracteristică aditivă, putînd fi antecalculat ca o medie ponderată a conţinuturilor de cenuşă a componenţilor şarjei. Un conţinut ridicat de cenuşă a cocsului duce la scăderea productivităţii furnalului şi deranjează elaborarea fontei prin micşorarea rezistenţei cocsului. Conţinutul de sulf este, de asemenea, un parametru important. Datele experimentale au dus la concluzia că 70 % din sulful cărbunilor rămîne în şarjă sub formă de sulf sulfură (FeS) provenit din sulf piritic şi organic, sulf organic iniţial şi rezultat din reacţiile piritei, precum şi sulf sulfat. Restul de 30 % sulf se degajă ca materii volatile sub formă de hidrogen sulfurat şi sulfură de carbon. Gradul de reţinere a sulfului în cocs este în strînsă legătură cu natura şi conţinutul de cenuşă a şarjei iniţiale. În cazul unei cenuşi bogate în Fe şi Ca apare o reţinere mai avansată a sulfului în urma combinaţiilor de CaS şi FeS care se formează cu o parte din sulful volatil. Din această cauză nu este posibilă fabricarea unui cocs din cărbuni cu conţinut mare de sulf şi oxizi de Ca şi Fe. Fosforul este un element care trece integral în cocs, acesta îmbogăţindu-se în fosfor. Avînd în vedere că fosforul este prezent în cărbunii românești în proporţie foarte mică (0,007 %), acesta nu constituie un criteriu urmărit la alegerea cărbunilor cocsificabili. Criteriul de aglutinare-cocsificare este apreciat prin următoarele metode : aglutinarea, plastifierea şi alura de degazare, dilatometria, metoda Simonis a unei curbe optime materii volatile—indice de dilatare. Prin acest criteriu se încearcă reproducerea proprietăţilor de aglutinare-cocsificare ale huilelor clasice de cocs, prin formarea de amestecuri cu însuşiri similare. În aceste amestecuri cu cît ponderea cărbunilor necocsificabili este mai mare, cu atît amestecul este mai eficient din punct de vedere economic. Se poate cita soluţia românească (I. Blum) de degresare a huilelor de gaz cu semicocs obţinut din huile flambante, ceea ce permite introducerea în şarje a unor mari cantităţi de cărbuni consideraţi, în general, necocsificabili. De asemenea, se caută huile grase, cu însuşiri excesive de aglutinare, care pot fi aduse la cerinţele şarjei prin adaosuri de huile slabe, semicocs sau alţi cărbuni necocsificabili. Brevete româneşti (I. Blum, F. Barca) arată că în această situaţie pot fi introduse în şarje 20—30 % huile flambante crude. W. Simonis fundamentează, pe baza prelucrării statistico-matematice a datelor experimentale, o curbă optimă care exprimă capacitatea formării cocsului. Coordonatele curbei sînt : conţinutul de materii volatile şi indicele dilatometric, G, calculat astfel :

$$G = \frac{T_i + T_s}{2} \frac{k + d}{kT_s - dT_i}$$

în care T_i este temperatura de înmuiere, °C ; T_s — temperatura de resolidificare, °C ; k — contracţia, % ; d — dilatarea, %. Cărbunii ale căror coordonate G şi V nu îi încadrează pe curba optimă dau cocsuri de calitate mai slabă, însă aceste valori fiind aditive se pot amesteca doi sau trei cărbuni astfel încît valorile globale G şi V să se încadreze pe curba optimă. Criteriul de exploatare ţine cont, în principal, de presiunea de cocsificare, care se determină printr-o serie de metode de laborator sau industriale avînd la bază variaţia înălţimii unei probe cocsificate sub presiune constantă. Se mai pot obţine indicaţii privind valoarea presiunii de umflare pe baza indicilor plastometrici. Dificultăţi de exploatare apar însă şi la şarje insuficient de degazate, cu fisurare avansată (cocs mărunt) sau cu contracţie insuficientă. La noi în ţară, aceste dificultăţi sînt depăşite prin aplicarea unei mărunţiri avansate, prin comprimarea şarjei şi prin utilizarea unei viteze mari de încălzire, realizîndu-se presiuni de cocsificare în domeniul 0,1—0,3 kgf/cm². Informativ sînt prezentate presiunile de cocsificare a cîtorva huile româneşti :

Lupeni	0,1—0,13 kgf/cm²	bună
Anina	0,01—0,1 kgf/cm²	moderată
Cozla	0,5—0,7 kgf/cm²	periculoasă

Şarjele de cocsificare alcătuite pe baza principiilor amintite conţin, în general, următorii compuşi : componenţi de bază ; componenţi slab aglutinanţi ; componenţi ameliorant-plastifianţi ; componenţi ameliorant-degresanţi. Componenţii de bază sînt huile de cocs, care pot forma cocs de calitate chiar la cocsificare individuală. Componenţii slab aglutinanţi sînt huile de gaz şi flambante, care se introduc în şarjă în vederea lărgirii bazei de materii prime şi acestea, de obicei, nu cocsifică decît moderat şi au conţinut mare de materii volatile (35—40 %). Componenţii ameliorant-plastifianţi sînt huile grase cu capacitate de aglutinare excepţională şi care dezvoltă presiuni ridicate de cocsificare. Acestea au rolul de a forma faza plastică şi de a îngloba huilele slab cocsificabile şi degresanţii. Componenţii ameliorant-degresanţi sînt huile slabe degresante, cărbunii fuzitici sau praf de cocs şi semicocs. Acestea au conţinut redus de materii volatile (sub 20 %), contracţie redusă, presiune de umflare mică sau nulă. Rolul lor este de a compensa excesul de materii volatile al huilelor de gaz, de a reduce contracţia şi de a mări vîscozitatea fazei plastice a huilelor grase. Un exemplu de şarjă conţinînd în majoritate cărbuni românești poate fi următorul :

componenţi de bază	— huile de cocs	22 %
componenţi slab aglutinanţi	— huile de gaz	45 %
	huile gaz-cocs	10 %
componenţi plastifianţi	— huile grase	12 %
componenţi degresanţi	— semicocs	8 %
	Total şarjă crudă	100 %

Procese industriale

Pirogenarea cărbunilor se realizează industrial fie la temperatură joasă (semicocsificare), fie la temperatură ridicată (cocsificare).

Semicocsificarea. Pentru realizarea semicocsificării există o serie de procedee tehnice. Clasificarea procedeelor de semicocsificare se poate face în funcție de sistemul de încălzire sau de regimul de lucru. Se construiesc instalații cu încălzire directă (majoritatea instalațiilor), instalații cu încălzire indirectă (utilizate cînd se menajează gudronul), precum și instalații cu soluții mixte. Se pot clasifica și în procese în strat fix și procese în strat fluidizat. În principiu, în cazul semicocsificării în strat fix, instalațiile pot fi cu încălzire directă, indirectă sau combinată, circulația cărbunelui asigurîndu-se fie prin mișcarea unor sole (cuptorul *Ab der Halden*), fie prin cădere liberă în anumite zone ale cuptorului. Astfel de procedee se utilizează, în general, atunci cînd se dorește obținerea din proces, alături de semicocs, a gazelor de putere calorifică ridicată și a gudroanelor de calitate. Productivitatea unor astfel de procedee este relativ redusă. Fluxul tehnologic general al unor astfel de instalații este prezentat în fig. 2. Semicocsificarea în strat fluidizat a apărut ca o necesitate și ca o unitate concepută și realizată industrial în R.S. România (colectivele de cercetare ICEMIN—ICEM) pentru a acoperi cerințele mari de semicocs ale industriei cocsochimice. În acest caz, procedeul constă în realizarea unui pat de cărbune mărunt, în stare de agitare intensă, sub influența unui agent gazos, cu temperatură ridicată, care favorizează încălzirea și semicocsificarea cărbunelui. Drept agenți de fluidizare și semicocsificare sînt folosite gazele rezultate din arderea cărbunelui, gazului de furnal, metanului etc. Fluxul tehnologic al unei instalații *CARBOFLUID*, construită în țara noastră, este redat în fig. 3. Cărbunele *1*, depozitat în buncărele tampon *2*, trece prin intermediul dozatoarelor *3* și elevatorului *4* pe banda de transport *5*, care alimentează cele trei cuptoare. Cu ajutorul unui plug este deversat în pîlnia de alimentare *6* și introdus cu transportorul melcat *7* în cuptorul *8*. Aici este încălzit și menținut în suspensie de gazele arse provenite de la focarul *9*. Cea mai mare parte a semicocsului cade prin conducta *16* în rezervorul tampon *15*, în care vine și praful de semicocs separat de la cicloanele *11*. Rezervorul tampon este prevăzut cu un coș *14* pentru aburul provenit de la stingerea semicocsului. Din acest rezervor trece, prin intermediul unui dozator *17*, pe banda transportoare *18* pe care este evacuat și patul căzut de semicocs *10*; deversează apoi într-o cuvă, de unde semicocsul este preluat cu elevatoarele *19* și depozitat în buncărul de expediție *20*. Gazele desprăfuite *13* pot fi arse la flacără sau recirculate în sistemul de încălzire a cuptorului. Subprodusele semicocsificării sînt utilizate la ardere în termocentrală. Există și variante de epurare a gazului cu captarea și purificarea gudroanelor respective, variante ce pot fi folosite în cazul unor capacități de producție mari. Cerințele moderne legate de lichefierea cărbunilor și hidrogenarea acestora, fac din semicocsificare o industrie cu largi perspective de dezvoltare.

Cocsificarea, pirogenarea la 1000...1100°C, se realizează în cuptoare cameră cu încălzire directă. Dimensiunile camerelor de cocsificare depind de o serie de factori, ca: natura componenților șarjei crude, viteza de încălzire a șarjei, tipul de încărcare a cuptorului (de obicei în R.S.R., încărcare cu șarjă

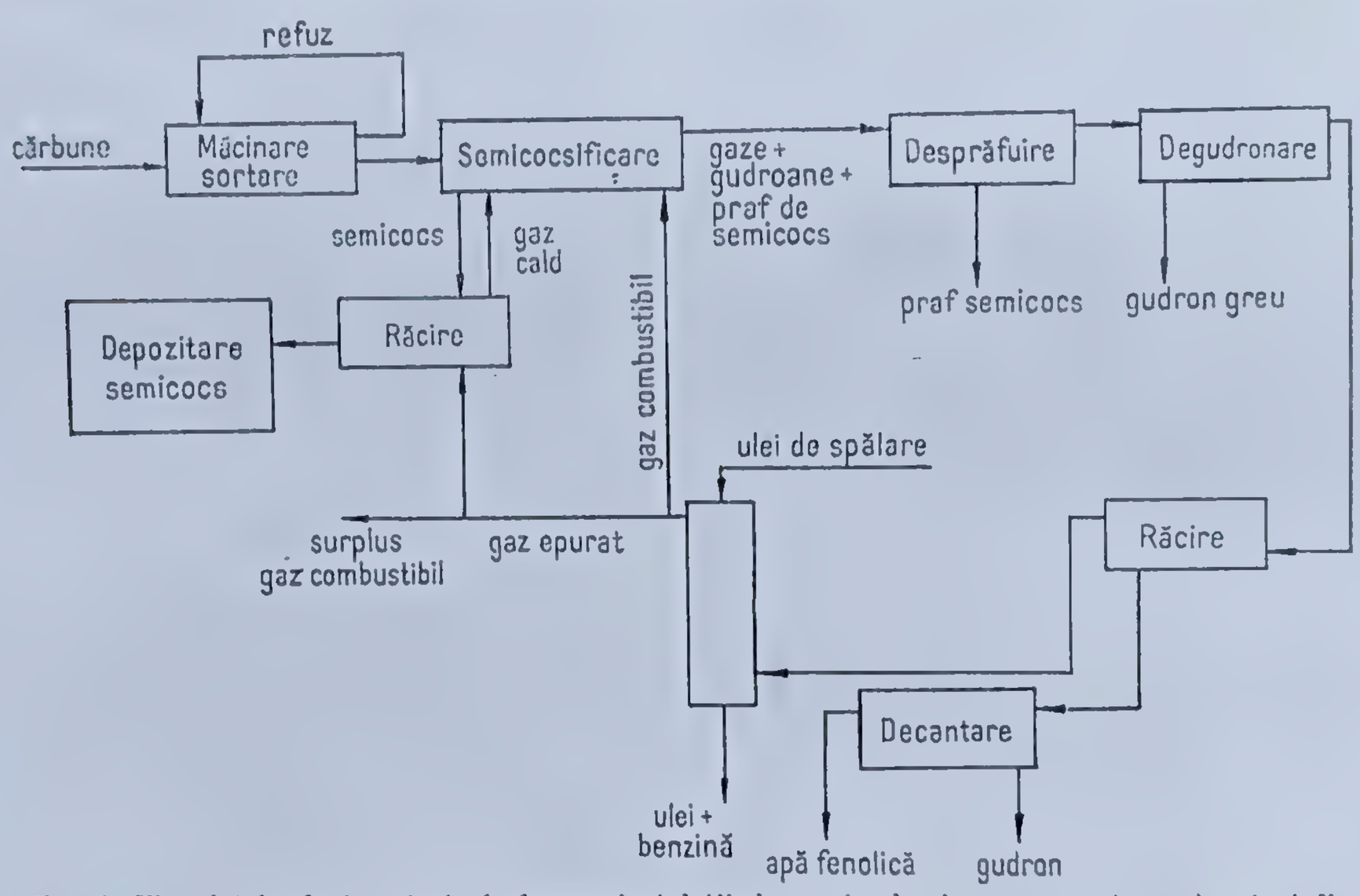


Fig. 2. Fluxul tehnologic principal al unor instalații de semicarbonizare cu cuptoare în strat fix.

ștampată), forța de împingere și rezistența barei expulzorului de cocs, rezistența blocului de zidărie a cuptorului. Din aceste motive, dimensiunile uzuale ale camerelor de cocsificare sînt: lățime 400—450 mm (conicitate 20 mm la coc); lungime 15 000—16 000 mm; înălțime 5 000—6 000 mm; grosimea peretelui 100—120 mm. Datorită solicitărilor termice, mecanice și chimice ridicate, a condițiilor speciale de dilatare termică, pe care le suportă diferitele zone ale cuptoarelor de cocsificare, acestea sînt construite din materiale speciale, cum ar fi: cărămizi de silica pentru pereții camerelor de cocsificare, cărămizi de șamotă pentru regeneratoare, cărămizi semisilice, cărămizi aluminoase și superaluminoase, cărămizi izolatoare de diatomită. Camerele de cocsificare sînt grupate alternativ cu camerele de ardere (de încălzire). Sub acestea sînt grupate regeneratoarele de căldură, care comunică prin canale de legătură cu verticalele de încălzire, acestea fiind perechi pentru fiecare cameră de încălzire. Regeneratoarele

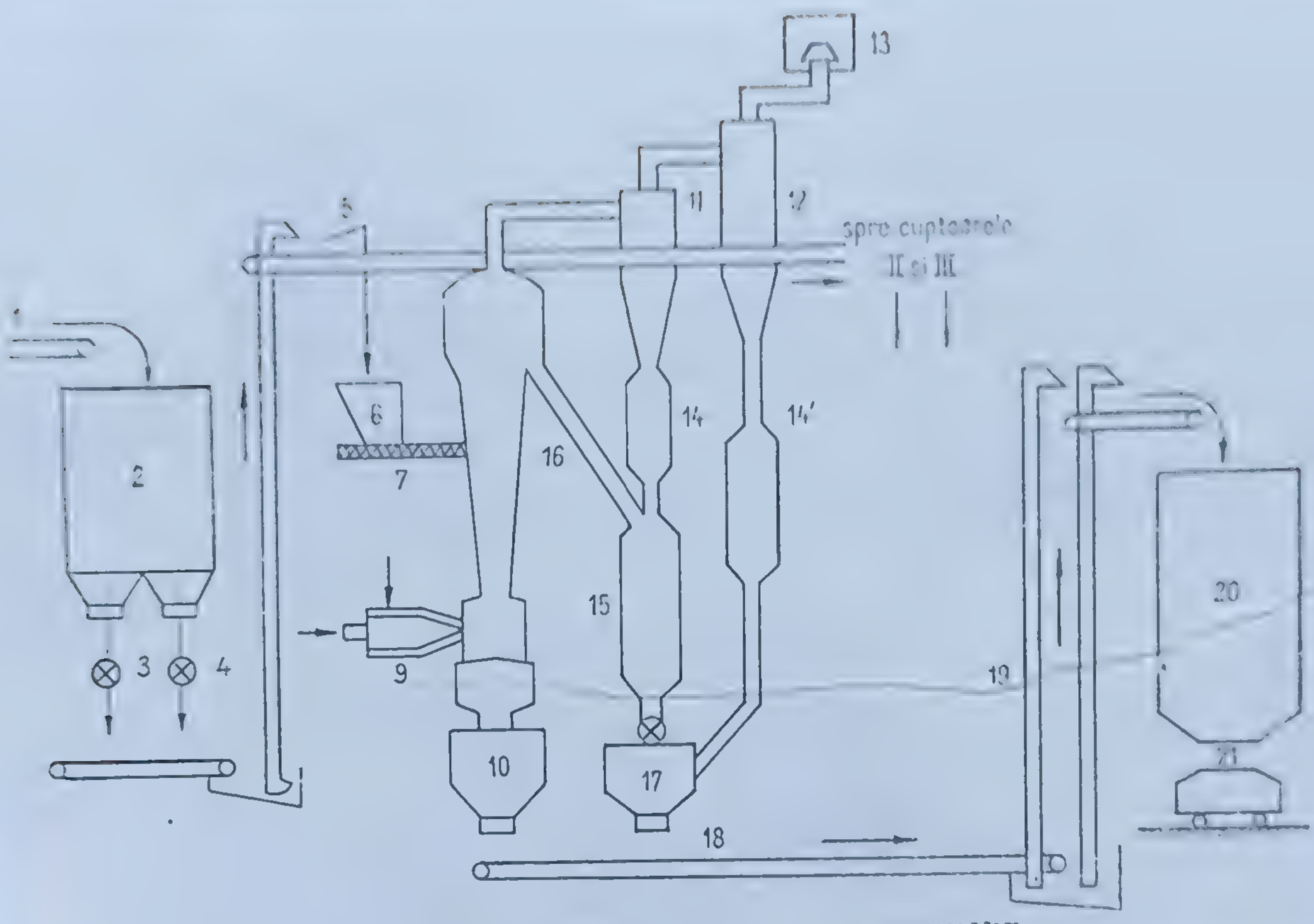


Fig. 3. Fluxul tehnologic al unei instalații CARBOFLUID.

de căldură, care au rolul să recupereze căldura gazelor de ardere, lucrează alternativ pe aer și gaze de ardere cu reversie la 20 min. Fiecare cameră de cocsificare are la partea superioară două canale de colectare a materiilor volatile, care comunică în cele două conducte principale de gaz, așezate paralel de-a lungul bateriei de cocsificare. Temperaturile uzuale tehnologice ale unei baterii sînt: în verticalele de încălzire 1350...1370°C; în spațiul de sub boltă 800...900°C; în interiorul pilotului de cocs 1000...1050°C; aerul preîncălzit în regeneratoare 1000...1100°C; gazele evacuate în canalul de fum 300...350°C. În funcție de lățimea camerei de cocsificare, grosimea peretelui de silica și de viteza de încălzire a șarjei, durata de cocsificare poate varia de la 15 la 18 ore. Cuptoarele moderne sînt construite cu canale perechi și recirculație. În fig. 4 și 5 sînt prezentate două tipuri constructive de baterii de cocsificare. La cuptorul *Koppers* bizonal (fig. 4) peretele camerelor de încălzire este împărțit în două zone, prima jumătate de verticale lucrînd în curent ascendent (ardere), iar cea de-a doua jumătate avînd circulație descendentă. La partea superioară se găsește un canal care colectează gazele din curentul ascendent și le distribuie în curentul descendent. Regeneratoarele sînt și ele împărțite longitudinal în două zone: prima preîncălzește aerul sau gazul de furnal și cea de-a doua, în curent descendent, acumulează căldura gazelor arse. Fiecare regenerator deservește două canale de încălzire și fiecare cameră de încălzire are legătură cu două regeneratoare. În felul acesta un regenerator debitează aer sau gaz de furnal cald la doi pereți de încălzire și fiecare verticală primește aer sau gaz de furnal preîncălzit de la două regeneratoare. La jumătatea descendentă, fiecare regenerator primește gaze fierbinți (arse) de la două camere de încălzire învecinate. După reversie sensul de ardere și recirculație se schimbă. La încălzirea cu gaz de cocs, toate regeneratoarele în curent ascendent primesc numai aer, iar gazul de cocs este distribuit lateral prin conducte aflate la baza camerelor de ardere. Dezavantajele acestui tip de cuptor sînt următoarele: neuniformitatea încălzirii pe verticală și orizontală, solicitarea termică intensă a zidăriei, slăbirea rezistenței zidăriei datorită canalului colector orizontal, pierderi mari de presiune pe traseul de circulație a gazelor, care este prea lung. Un alt tip de cuptor este cuptorul *PVR—61* cu canale perechi și recirculație longitudinală. Schema de principiu a unui astfel de cuptor este prezentată în fig. 5. Canalele și mediancle sînt perechi cu curent circular sus și jos pentru verticalele 1—2, 14—15, 17—18 și 29—30. Între celelalte verticale pereții au o singură despărțire, fie sus, fie jos. În acest fel se realizează o circulație longitudinală în zig-zag. Arderea se face în toate verticalele cu sof, iar coborîrea gazelor arse în verticalele fără sof, urmînd ca după reversie sensul să se schimbe. Regeneratoarele sînt împărțite în două zone egale printr-un perete transversal. Fiecare regenerator, cu excepția celor marginale, comunică prin două canale oblice cu două verticale. La încălzirea cu gaz de cocs, acesta este distribuit la arzătoare prin două conducte situate sub fiecare cameră de încălzire, iar regeneratoarele lucrează toate fie numai în încălzire cu gaze arse, fie numai pe preîncălzirea aerului. Dispunerea arzătoarelor și canalelor oblice se face pe o linie perpendiculară pe axa camerei de încălzire, ceea ce înrăutățește amestecarea cu aer și face ca flacăra de ardere să fie mai lungă și să se realizeze o uniformitate mai bună de încălzire pe înălțimea verticalelor. Randamentul termic este de cca 85%. Avantajele acestui tip de cuptor sînt: uniformitatea încălzirii pe lungime și înălțime, distribuția uniformă a solicitării termice pe baterie, lipsa canalelor orizontale, un sistem de circulație a gazelor cu rezistență hidraulică redusă. Indiferent de tipul de cuptor utilizat, procesul de cocsificare poate fi considerat ca fiind alcătuit din trei faze: pregătirea șarjei; cocsificarea propriu-zisă; captarea, separarea și valorificarea subproduselor. Fiecare fază, la rîndul ei, este alcătuită dintr-o serie de operații mecanice, fizice sau chimice, îndeplinirea acestora alcătuiește

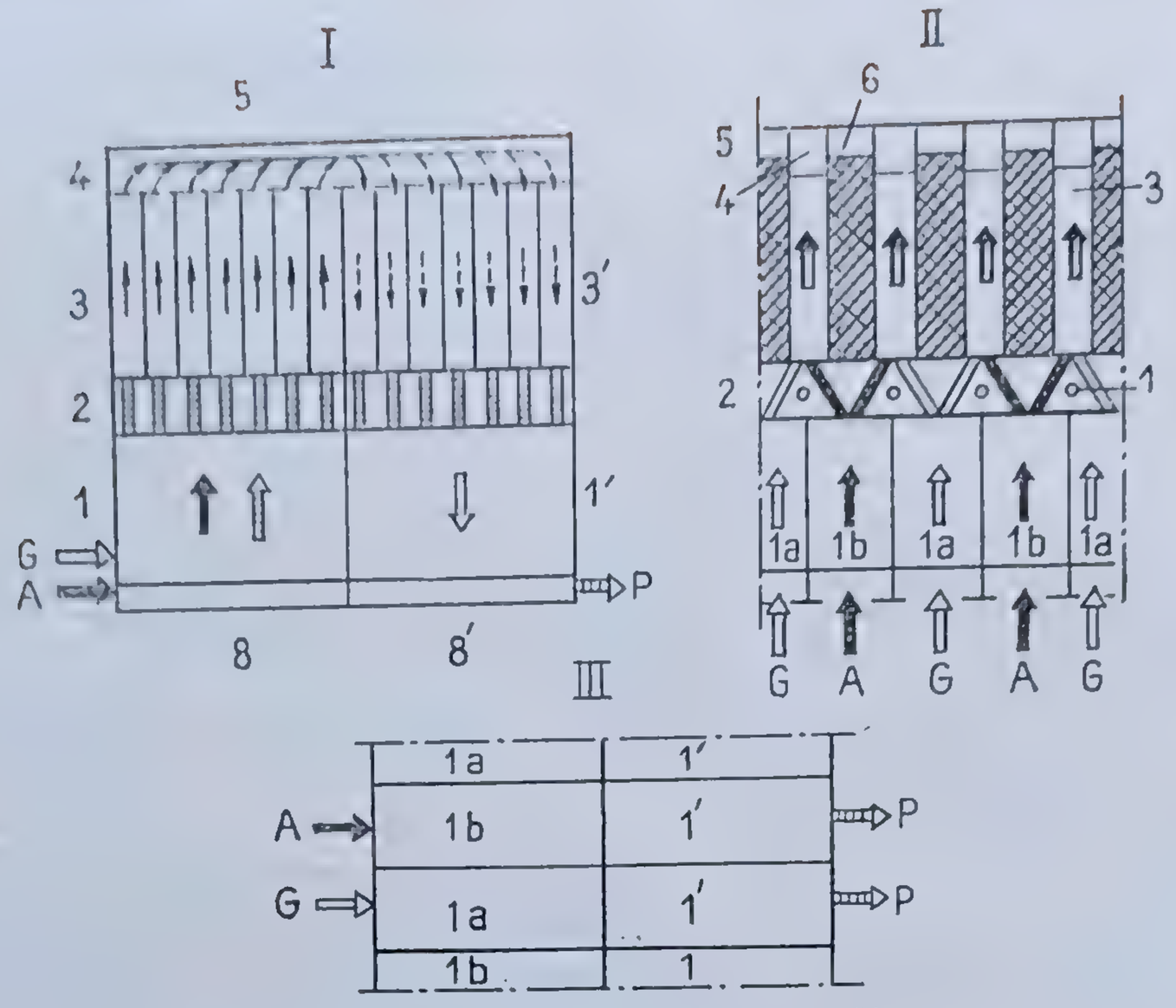


Fig. 4. Schema de principiu a cuptorului *Koppers:*
I — secţiune de principiu în lungul unui perete de încălzire; II — secţiune transversală prin baterie; III — aşezarea celulelor regeneratoarelor; *1a* — regenerator de gaz slab (sau aer); *1b* — regenerator de aer: *1* — regenerator în curent ascendent; *1'* — regenerator în curent descendent, pe gaze arse; *2* — canale de legătură; *3* — verticale de încălzire în curent ascendent; *3'* — verticale în curent descendent; *4* — zona registrelor de reglare a debitelor; *5* — canalul colector orizontal; *6* — camere de cocsificare; *7* — conducta de distribuţie a gazului bogat; *8* — canal de distribuţie a aerului sau gazului; *8'* — canal colector de gaze arse spre canalele de fum (A — aer; G — gaz slab; P — gaze arse).

fluxul general de operaţii ale procesului de cocsificare, care este prezentat schematic în fig. 6.

Subprodusele pirogenării cărbunilor. În toate cazurile de pirogenare se obţin următoarele produse: reziduu solid (semicocs sau cocs), ape pirogenetice, gudroane şi gaze. Randamentele comparative în subproduse la semicocsificare şi cocsificare sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Randamentul şi caracteristicile subproduselor rezultate în pirogenarea cărbunilor

Randamentul şi caracteristica	Regim de temperatură	
	500...600°C (semicocsificare)	950...1100°C (cocsificare)
Randamentul în reziduu solid, în procente faţă de greutatea cărbunelui	70—80	65—70
Conţinutul în materii volatile în procente	10—16	0,5—1
Randamentul în gaz		
a) în procente de greutate faţă de greutatea cărbunelui	6—8	12—15
b) în m^3N/t cărbune	60—80	300—350
Greutatea specifică a gazului	0,8—0,9	0,4—0,5
Putere calorifică, în kcal/m^3N	6 000—8 000	3 500—4 500
Randamentul în gudroane, în procente faţă de greutatea cărbunelui	10—12	2,5—3,5
Greutatea specifică a gudronului, în g/cm^3	0,9—1,0	1,1—1,2
Fracţia de distilare între 0 şi 170°C, în procente faţă de greutatea gudronului	8—12 (benzine)	2—3 (ulei uşor)
fracţia 170...230°C	12—15 (white spirit)	10—12 (ulei mediu)
fracţia 230...270°C	15—25 (petrol lampant)	8—15 ulei greu)
fracţia 270...300°C	5—8 (uleiuri)	15—20 (ulei de antracen)
reziduu peste 300°C (smoală)	35—40	50—60
Randamentul în amoniac, în procente, faţă de greutatea cărbunelui	urme	0,1—0,35
Fracţii uşoare de gaze, în procente, faţă de greutatea cărbunelui	0,3—0,5 (gazolină)	1,0—1,2 (benzen brut)
Greutatea specifică a fracţiei uşoare	0,75	0,988

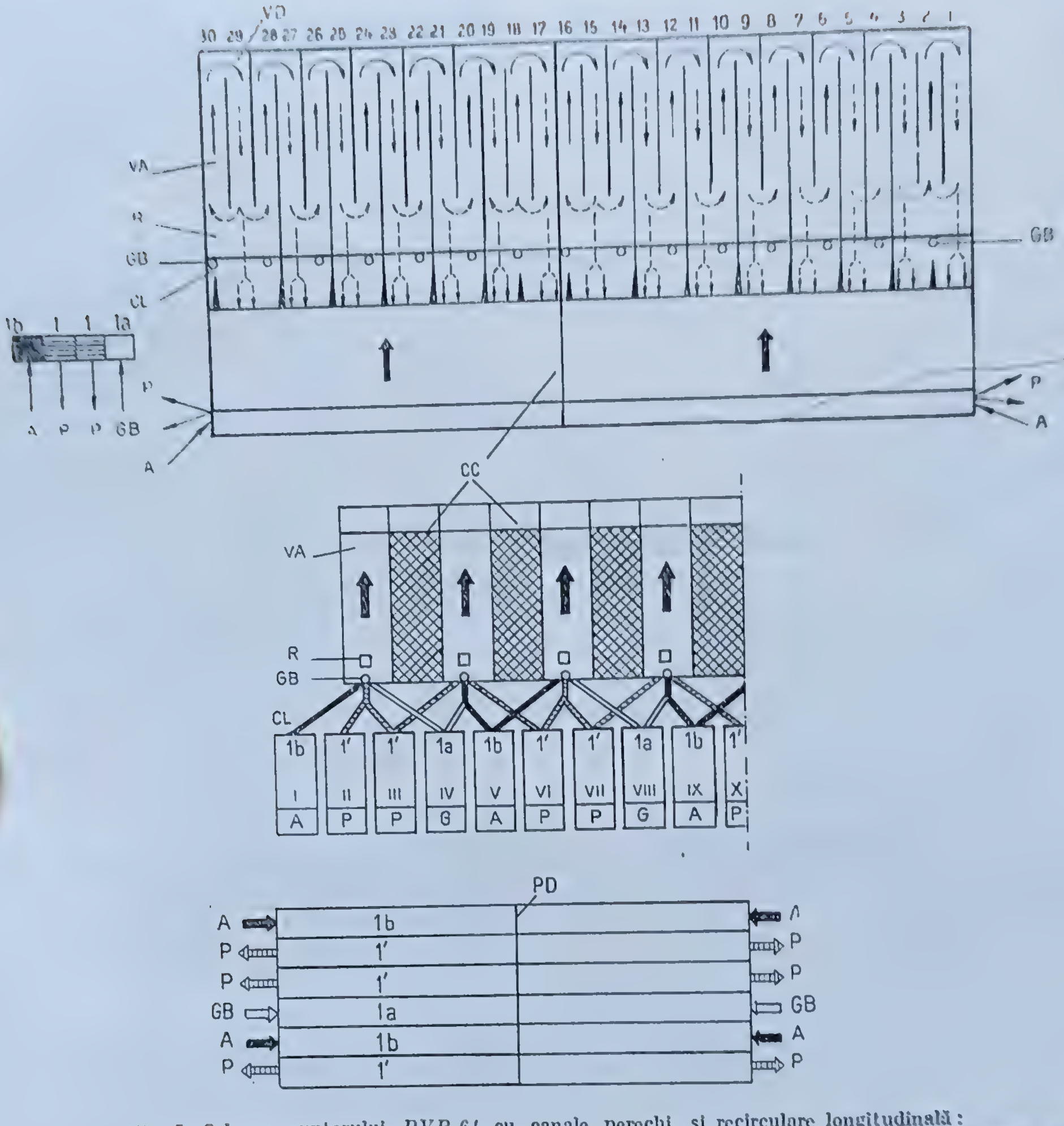


Fig. 5. Schema cuptorului *PVR-64* cu canale perechi şi recirculare longitudinală: *1—30* — canale verticale ale peretelui de încălzire; *I—X* — regeneratoare; *1a* — regenerator de gaz; *1b* — regenerator de aer; *1'* — regenerator de gaze arse; *CL* — canale de legătură; *VA* — verticale de ardere (ascendent); VD — verticale descendente; *R* — fereastră de recirculare; *CC* — cameră de cocsificare; *PD* — perete despărţitor la regeneratoare; *GB* — conductă de gaz bogat (gaz de cocs sau gaz de furnal şi metan); *A* — aer; *P* — gaze arse.

Reziduu solid. Semicocsul şi cocsul, zidurile solide de la pirogenare, fiind cantitatea cea mai mare dintre derivate, sînt produsele pentru care se efectuează procesul şi a căror valorificare determină rentabilitatea lui. Cantitatea de semicocs şi cocs produsă creşte cu gradul de metamorfozare a cărbunilor. Cantitatea de semicocs depinde de durata încălzirii şi de temperatura finală de carbonizare, factori care hotărăsc asupra procentului de materii volatile ale semicocsului. Semicocsurile fiind poroase au greutate volumetrică mică (cca 500 kg/m³). Ele au procente de materii volatile destul de ridicate (10—16%) în raport cu cocsul de temperatură ridicată al aceluiaşi cărbune, al cărui procent de materii volatile este mult mai redus (0,5—1%). În principal, semicocsul este utilizat drept degresant în şarjele de cocsificare pentru a compensa excesul de materii volatile ale huilelor de gaz. Reziduul solid de la pirogenarea la temperatură ridicată, cocsul, prezintă trei utilizări principale, şi anume: cocs metalurgic pentru furnale, cocs de turnătorie şi praf de cocs folosit ca reducător în industria chimică şi drept combustibil pentru aglomerarea minereurilor. Cocsul metalurgic este produsul ce asigură atît energia necesară, cît şi cantitatea de gaze reducătoare pentru furnal. Din această cauză cocsul trebuie să aibă indici de calitate bine precizaţi, indici ce asigură eficienţa procesului din furnal şi anume: umiditatea totală, maximum 6%; cenuşă, maximum 14%; materii volatile, maximum 1,7%; rezistenţă mecanică M_{40}

minimum 70% (MICUM); porozitate, 40—50%; granulaţie sub 25 mm, maximum 10%; putere calorifică, minimum 6300 kcal/kg; sulf total, maximum 2,5% (pentru cocsul fabricat din cărbuni româneşti cu conţinut mare de S; pe plan mondial acest indice este mai scăzut). Pentru cocsul de turnătorie exigenţele sînt mai mari: umiditate, maximum 4%; cenuşă, maximum 10%; materii volatile, maximum 1,5%; rezistenţa mecanică M_{40}, minimum 80% (MICUM); granulaţie, peste 60 mm; conţinutul de sulf, maximum 1%. Praful de cocs rezultat din procesul de cocsificare este utilizat ca reducător în toate industriile în care nu se pun probleme speciale legate de rezistenţa mecanică. Deoarece cantităţile rezultate în mod normal sînt totuşi mai mici decît cerinţele, iar rezervele de antracit şi huile antracitoase nu pot suplini acest deficit, tehnica românească (ICEMIN—ICEM) a pus la punct o instalaţie de fabricare de praf de cocs prin fluidizare. Instalaţia produce praf de cocs cu 5—10% materii volatile, utilizabil drept combustibil pentru aglomerare.

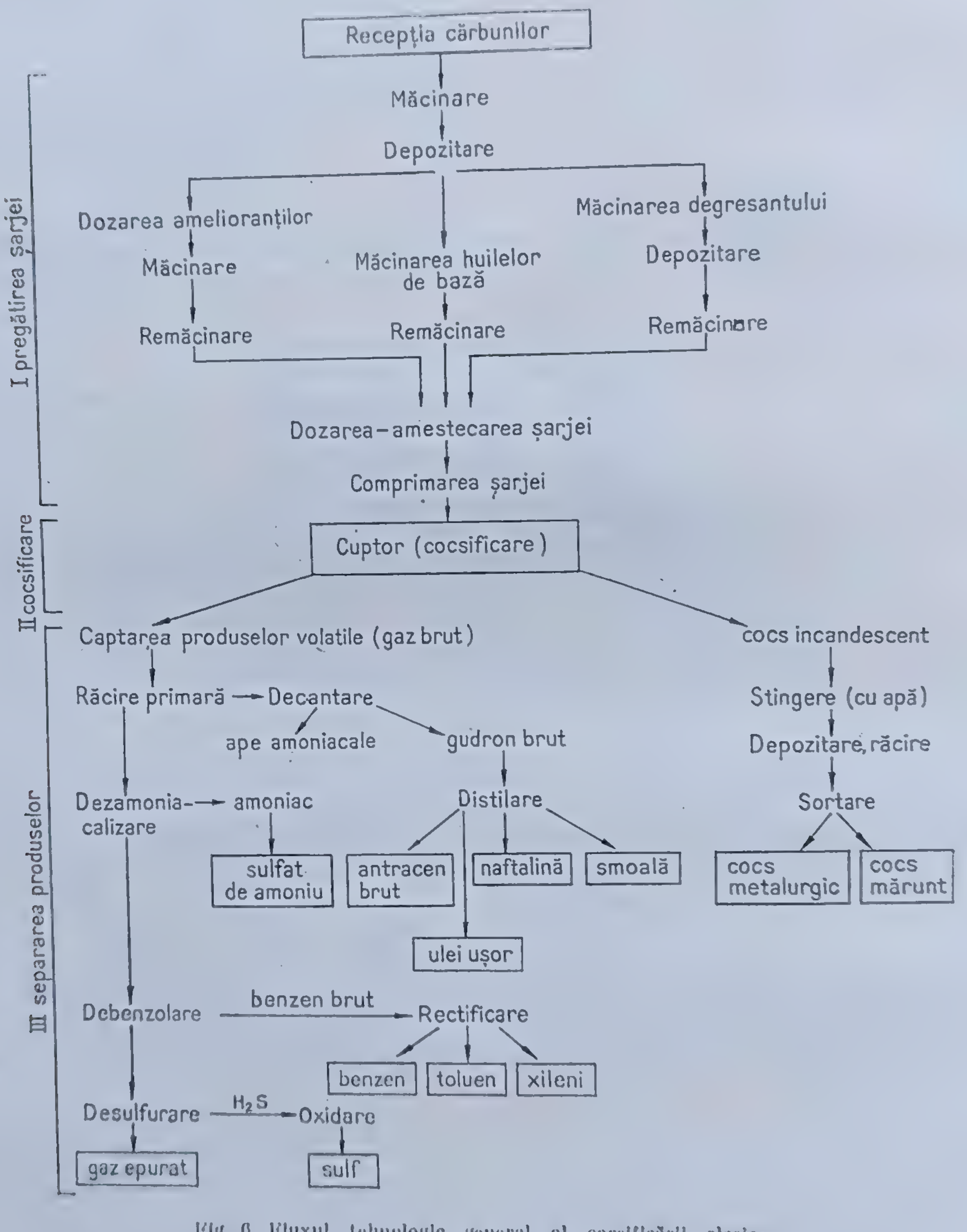


Fig. 6. Fluxul tehnologic general al cocsificării clasice.

Gudronul de pirogenare. Gudronul de semicarbonizare, obţinut în cuptoare cu încălzire indirectă, are caracteristici similare unui ţiţei parafinos impurificat cu compuşi fenolici şi crezolici. El reprezintă 8—10% din cantitatea de cărbune uscat supus pirogenării. În cantităţi mari, el poate fi, fie prelucrat la fel ca ţiţeiurile, produsele obţinute necesitînd însă rafinaje

pentru eliminarea compușilor fenolo-crezolici, fie folosit pentru lichefierea cărbunilor. În cantități mici, el poate fi prelucrat prin distilare pentru obținerea unor produși utili.

Deși posibilă obținerea unor produse similare țițeiului prin distilarea gudronului de semicarbonizare, ele apar deficitare din punct de vedere economic, în raport cu derivatele de țiței, atît datorită prețului cărbunelui, cît și costului tehnologiei. Cercetări mai vechi (Bergius) consideră gudronul de semicarbonizare un stadiu intermediar în procesul de lichefiere a cărbunilor. Se pot cita însă atît pe plan internațional, cît și în țara noastră, preocupări importante de valorificare complexă energo-chimică a cărbunilor, în general, și a cărbunilor inferiori, în special, care urmăresc fabricarea gudronului de semicarbonizare în scopul prelucrării sau utilizării lui ca atare, drept înlocuitor de hidrocarburi în procesele de ardere, concomitent cu folosirea celorlalte produse rezultate din procesul pirogenetic. Există și situații (industriale) în care valorificarea subproduselor de semicarbonizare (gaze, ape, gudroane) este canalizată pe direcția arderii, fără separare prealabilă, sub forma unui fluid combustibil cu care se alimentează instalațiile unei termocentrale (în special în cazul proceselor cu încălzire directă și prin fluidizare). Se poate considera mai eficientă folosirea unui asemenea amestec, chiar conținînd și praf fin de semicocs, drept combustibil de ajutor în termocentralele cu lignit, fapt care dă posibilitatea îmbunătățirii procesului de ardere pentru o cantitate de aproximativ zece ori mai mare de cărbune (ca aport caloric), în raport cu cantitatea de produse de pirogenare, utilizînd concomitent și căldura sensibilă a acestora. Deși apar zilnic tot felul de necesități și posibilități de prelucrare, nu este cazul să se renunțe la metodele clasice; ele trebuie adaptate situației actuale și folosite numai pentru obținerea acelor produse pentru care se asigură economicitatea, se exclude importul și se valorifică integral subprodusele rezultate.

Gudronul obținut la semicarbonizare în strat fluidizat este un produs intermediar între gudronul de semicarbonizare alifatic, parafinos, și cel de cocsificare aromatic. El este impurificat cu cantități importante de praf de semicocs, din care cauză separarea și prelucrarea sa necesită procese tehnologice specifice, procese ce au fost elaborate în țară și care pot fi aplicate în anumite condiții. Gudronul de cocserie este un amestec complex de hidrocarburi, în mare parte aromatice, cu fenoli, heterocicli cu oxigen, azot și sulf. Componenții aromatici cu pondere mare sînt: naftalina (cca 7%), fenantrenul (cca 5%), antracenul (cca 2%), crisenul (cca 1,5%), acenaftenul (cca 1,2%), carbazolul (cca 1%). Gudronul reprezintă 2,5—3% din cantitatea de cărbune uscat supus pirogenării. Gudronul de cocserie poate fi considerat ca rezultatul pirogenării în condițiile camerelor de cocsificare a gudronului primar (gudronul de semicarbonizare). Gudronul de cocserie se captează în barilet și în secția de răcire primară a gazului de cocs, prin răcire cu apa amoniacală rezultată din proces și recirculată. Urmele de gudron se îndepărtează din gaz prin electrofiltre. Sortimentul de produse obținute din gudron este foarte variat și depinde de cerințele consumatorilor. Se pot obține fenoli, naftalină, antracen, fenantren, carbazol, uleiuri antracenice, uleiuri de absorbție și smoală.

Apele pirogenetice care însoțesc gudronul și care reprezintă 8—10% din masa organică supusă pirogenării sînt neutre sau slab bazice la semicocsificare și alcaline la cocsificare. Alcalinitatea acestor ape este dată de conținutul de amoniac, care rezultă din transformarea azotului din cărbune. El se valorifică, în final, fie cu apă amoniacală concentrată, fie ca sulfat de amoniu.

Gazul de pirogenare are compoziție diferită în funcție de temperatura de pirogenare și de instalația folosită. În tabelul 2 este dată, comparativ, compoziția unui gaz de semicarbonizare obținut în cuptoare cu încălzire indirectă și a unui gaz de cocsificare.

Tabelul 2

Compoziția gazelor rezultate la pirogenarea unei huile

Compoziția gazelor	Semicarbonizarea 500...550°C	Cocsificarea 950...1000°C
Randament în gaz m^3N/t cărbune	80—90	280—330
din care:		
CO_2, în %	4—5	2,0
C_nH_m, în %	3—4	2,3
CO, în %	5—6	5—6
H_2, în %	25—27	50—60
CH_4 și omologi, în %	50—55	25—27
N_2, în %	2—5	2—5
Densitatea relativă (față de aer)	0,7—0,76	0,506—0,550
Puterea calorifică superioară, în kcal/m^3N	7 500	4 700
Puterea calorifică inferioară, în kcal/m^3N	6 800	4 200

Gazele obținute din instalații în strat fluidizat au caracteristicile prezentate în tabelul 3. Aceste gaze sînt un amestec de gaz degajat și agent de fluidizare (gaze arse). Gazele

Tabelul 3

Compoziția gazelor rezultate din instalații de pirogenare în strat fluidizat

Caracteristici	Semicarbonizare	Cocsificare
Randament de gaz brut, m^3N/t	1 350	2 500
Gaz uscat la 1 m^3 gaz brut, m^3N	0,75	0,80
în care: CO_2 și H_2S, %	11—12	9—10
C_nH_m, %	1—2	1—2
O_2, %	0,2—0,3	0,2—0,3
CO, %	3—4	6—7
H_2, %	4—5	4—6
CH_4, %	6—7	6—7
N_2, %	72—74	71—73
Putere calorifică inferioară, kcal/m^3N gaz uscat	1 000	1 100

brute rezultate din procesul pirogenetic sînt supuse prelucrării, pentru eliminarea vaporilor de gudron, amoniacului, hidrocarburilor lichide și hidrogenului sulfurat, apoi se utilizează, în general, drept combustibil. Gazul de cocserie poate fi utilizat și ca sursă de hidrogen, datorită conținutului său mare în acest component (50—60%).

Perspective. Restrîngerea relativă a producției și epuizarea treptată a rezervelor de huile cocsificabile, precum și creșterea masivă a necesarului de cocs metalurgic, au impus studierea și elaborarea unor măsuri de rezolvare a problemei deficitului crescînd de huilă și cocs. Principalele căi de ameliorare a situației pot fi grupate în patru categorii și anume: elaborarea fontei sau oțelului fără cocs metalurgic; economisirea cocsului

prin reducerea consumului specific la furnal; extinderea gamei de cărbuni folosiţi la fabricarea cocsului în cadrul tehnologiei actuale prin perfecţionarea acesteia; elaborarea unei noi tehnologii de producere a cocsului metalurgic din cărbuni neaglutinanţi-necocsificabili.

Unele tehnologii moderne de elaborare a fontei nu utilizează cocs metalurgic, înlocuindu-l fie cu alţi combustibili, fie cu alte surse termice sau agenţi de reducere. Furnalul electric cu arc înlocuieşte cocsul metalurgic ca agent termic prin energie electrică, la un consum de cca 2 500 kWh/t fontă pentru un minereu cu aproximativ 50 % Fe. Combustibilul solid are numai funcţia de reducere şi carburare, consum scăzînd la 400 kg/t fontă. În această situaţie cocsului nu i se mai pun condiţii calitative deosebite şi se poate utiliza cocsul mărunt sau nemetalurgic, semicocsul, antracitul etc. Furnalul electric prezintă o serie de avantaje, faţă de furnalul clasic nu numai în ceea ce priveşte eliminarea cocsului metalurgic, ci şi în ceea ce privesc investiţiile, calitatea gazului şi concentrarea căldurii. Utilizarea lui este însă limitată de preţul energiei electrice, condiţia de echivalenţă economică cu tehnologia clasică fiind ca preţul a 4 kWh să fie mai mic sau cel mult egal cu preţul a 1 kg cocs metalurgic. Producţia mondială de fontă electrică este redusă (0,5—1 % din producţia totală de fontă) şi este concentrată în cîteva ţări în funcţie de condiţiile locale (Suedia, Italia, Japonia, Venezuela).

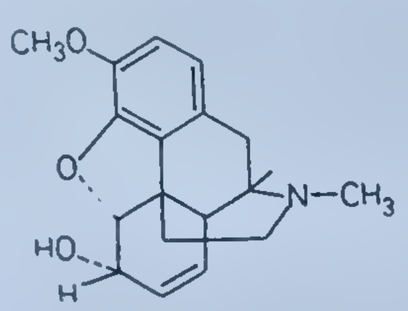
O altă metodă utilizată pentru a face posibilă folosirea cocsului slab sau chiar a cărbunilor constă în reducerea înălţimii coloanei de minereu, folosirea furnalelor cu cuvă scundă, ceea ce a atras reducerea presiunii aerului, a secţiunii cuvei şi, respectiv, folosirea unui minereu mărunt pentru compensarea duratei mai scurte de contact cu agentul reducător. Randamentul inferior (capacitatea mică) care duce la investiţii specifice mari a făcut ca acest furnal să nu se poată impune decît acolo unde calitatea combustibilului sau a minereului disponibil nu a permis adoptarea altui agregat, respectiv proces siderurgic mai economic. Folosirea agenţilor reducători gazoşi, ca: hidrogen, oxid de carbon, a generat o serie de procedee ce au putut ajunge, cu o economicitate discutabilă, doar la nivel semiindustrial. Procedeele de reducere directă, în funcţie de temperatura utilizată şi caracteristicile gangăi, dau un produs final solid, păstos sau lichid. Dintre procedeele la care produsul final este solid, literatura de specialitate menţionează procedeele cu cuptoare-cuvă sau cu cuptoare rotative, care utilizează în general gaz reducător (oxid de carbon, hidrogen, gaz metan reformat, gaz de gazificare) şi care dau un produs poros, buretele de fier. Produse solide se obţin şi în procedeele de fluidizare a minereului în curent de gaz reducător. Procedeele la care produsul obţinut este în stare lichidă utilizează ca reducător fie cocsul sau cărbunele, fie combustibili lichizi şi solizi. Procedeele enumerate, atît cele care folosesc un alt agent termic decît cocsul, cît şi cele de reducere directă, deşi sînt interesante, nu prezintă totuşi universalitatea furnalului clasic, iar rentabilitatea lor este de cele mai multe ori discutabilă. Ele pot fi aplicate numai în condiţii tehnice şi mai ales economice speciale. În general, se poate spune că, o bună perioadă de timp încă, aceste procedee pot cel mult să se dezvolte ca auxiliare ale siderurgiei clasice. Mai actuale decît procedeele siderurgiei fără cocs apar metodele care permit o economisire a cocsului prin reducerea consumului de combustibil solid pentru elaborarea unei tone de fontă în furnalul clasic, procedee ce pot fi realizate prin: îmbogăţirea avansată a minereului care duce la micşorarea cantităţii de zgură, ştiind că pentru fiecare tonă de zgură eliminată din furnal avem un consum de 500 kg cocs; folosirea aglomeratului autofondant, care, pe lîngă economia de cocs adusă de arderea calcarului în afara furnalului cu un combustibil inferior, asigură o mai mare productivitate şi un mers mai regulat al furnalului; mărirea temperaturii aerului introdus prin gurile de vînt, pentru fiecare 100°C în plus realizîndu-se o economie de cocs de 5—6 %; lucrul cu presiune ridicată la gîtul furnalului; folosirea gazului metan sau a păcurii, ceea ce permite realizarea unei însemnate economii de cocs; îmbunătăţirea calităţii cocsului din punct de vedere chimic, mecanic şi fizico-chimic. Aplicarea acestor măsuri singure, dar mai ales în paralel, este de natură să aducă importante economii de cocs. În peste 100 ani de existenţă, tehnologia clasică de cocsificare a fost îmbunătăţită din punct de vedere al bilanţului termic, al regimului hidraulic, al recuperării de produse chimice, al productivităţii şi deservirii, fără a suferi însă schimbări în ceea ce priveşte principiul de lucru, ordinul de mărime a dimensiunilor cuptorului şi, în special, dependenţa de însuşirile unei materii prime speciale şi deficitare, huila de cocs. Începutul industriei cocsochimice (secolul al XVIII-lea) este caracterizat prin cocsificarea huilelor în bucăţi, fără măcinare, proces realizabil numai pentru huile cu 22—25 % materii volatile. Secolul al XIX-lea extinde baza de materii prime la huile cu 19—26 % materii volatile prin cocsificare individuală, după măcinare simplă, ajungînd ca în sec. XX să se cocsifice amestecuri de huile după măcinare simplă sau selectivă, cu sau fără ştampare, ceea ce extinde mult baza de materii prime şi leagă noţiunea de huilă pentru cocs de caracteristicile tehnologice ale procesului industrial. Toate consideraţiile expuse sînt valabile numai pentru tehnologia clasică de cocsificare. O altă cale constă în adaptarea procesului tehnologic la materia primă, alegerea pentru fiecare materie primă a unui proces adecvat. Extinderea gamei de cărbuni pentru cocs, în cadrul tehnologiei clasice de cocsificare, este posibilă şi prin: o pregătire corespunzătoare a şarjei; adaosuri ameliorate, de corijare a comportării şarjei în timpul procesului de cocsificare; schimbarea parametrilor termici ai cocsificării. Pentru perfecţionarea pregătirii şarjei măsurile luate se referă la îmbunătăţirea omogenizării cărbunilor, mărirea fineţei de măcinare (fără conţinut mare de praf), prepararea selectivă şi alegerea pe criterii petrografice a cărbunilor, precum şi mărirea greutăţii volumetrice a şarjei, în special prin ştampare. În ceea ce priveşte folosirea adaosurilor ameliorate, aceasta constă din: folosirea degresanţilor: huile slabe, semicocs, praf de cocs, antracit, negru de fum, fuzit sau minereu de fier (pentru cărbunii cu conţinut scăzut de sulf); folosirea amestecurilor complexe, conţinînd huile cu deosebite însuşiri de cocsificare şi aglutinare şi cărbuni slab cocsificabili şi neaglutinanţi, precum şi adaosuri speciale ca: gudron, smoale, cărbuni pretrataţi, reziduuri petroliere etc. Regimul termic al cocsificării prezintă importanţă pentru calitatea cocsului produs din huile cu însuşiri mai slabe de aglutinare. În cazul huilelor de gaz, cocsificarea cu viteze mari, în camere înguste şi la temperaturi ridicate îmbunătăţeşte condiţiile de formare a cocsului. Pentru fiecare huilă, respectiv amestec, trebuie însă stabilite condiţiile optime de lucru. Orice huilă, la încălzirea rapidă, devine aglutinantă, însă tehnologia clasică de cocsificare, legată de cuptorul de cocs, în care toate stadiile procesului de cocsificare decurg simultan şi nu pot fi dirijate în parte, nu permite folosirea tuturor posibilităţilor pe care le oferă regimul termic pentru lărgirea gamei de cărbuni folosiţi la cocsificare. Cu toate îmbunătăţirile posibile, tehnologia clasică de cocsificare prezintă următoarele deficienţe: posibilitatea foarte limitată de a folosi cărbuni inferiori; imposibilitatea standardizării cocsului, deoarece proprietăţile fizice şi chimice ale acestuia depind, în primul rînd, de însuşirile cărbunelui şi numai secundar de procesul tehnologic; neuniformitatea accentuată a cocsului din punct de vedere al granulaţiei; rigiditatea în ceea ce priveşte regimul termic, imposibilitatea adaptării lui la calitatea materiei prime; folosirea cuptorului de cocs pentru uscarea şarjei; productivitatea extrem de mică — sub 8 kg de cocs pentru 1 m^3 de suprafaţă încălzită într-o oră — ca rezultat al încălzirii indirecte prin pereţi refractari; neuniformitatea încălzirii şarjei şi supraîncălzirea spaţiului de sub boltă cu efect negativ asupra calităţii cocsului şi, respectiv, asupra

randamentului și calității produselor chimice; folosirea unui material refractar, silica, la zidăria cuptoarelor impune o desfășurare neîntreruptă a procesului pînă la scoaterea din funcțiune a întregii baterii de cuptoare; complexitatea și volumul mare al bateriilor. Încercările de fabricare a cocsului din cărbuni necocsificabili datează încă de la sfîrșitul sec. al XIX-lea, fiind contemporane cu apariția tehnologiei clasice, însă abia în ultimele decenii cercetările în această direcție au luat amploare.

Cocs din cărbuni neaglutinanți. O clasificare a procedeelor de fabricare a cocsului din cărbuni neaglutinanți introduce drept un prim criteriu tratamentul termic prealabil al cărbunelui și drept un al doilea criteriu brichetarea. Deci au existat propuneri de procedee fără tratament termic prealabil al cărbunelui și cu tratament prealabil al cărbunelui, pentru fiecare din ele brichetarea constituind sau nu o operație utilă. Dintre procedeele fără tratament termic prealabil al cărbunelui, cocsificarea antracitului prezintă mai puțin interes pentru industria cocsochimică și mai mult interes pentru electrozi și produse cărbunoase. În această categorie de procedee se menționează și pseudococsul (util la furnale mici), realizat prin cocsificarea cu viteză adecvată a brichetelor de cărbuni bruni fără lianți în R. D. Germană. Larg aplicabile în acest domeniu apar procedeele cu pretratament termic prealabil al cărbunelui, urmat de brichetare. Preocupări pentru astfel de procedee există în majoritatea țărilor producătoare de cocs, cu sau fără deficit de huile cocsificabile. Ele își găsesc economicitatea numai în situații limită legate de disponibilul de cărbuni și cerințele industriei respective. Aceste procedee nu sînt menite să substituie cocsul clasic; ele se pot dezvolta, în măsura în care baza de materii prime și baza energetică o permite, în scopul măririi producției de cocs.

COCS RAMSBOTTOM, CIFRĂ DE COCS

CODEINĂ, (1), $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O$, alcaloid cu masa mol. 317,40, pulbere cristalină albă, fără miros, cu gust amar,



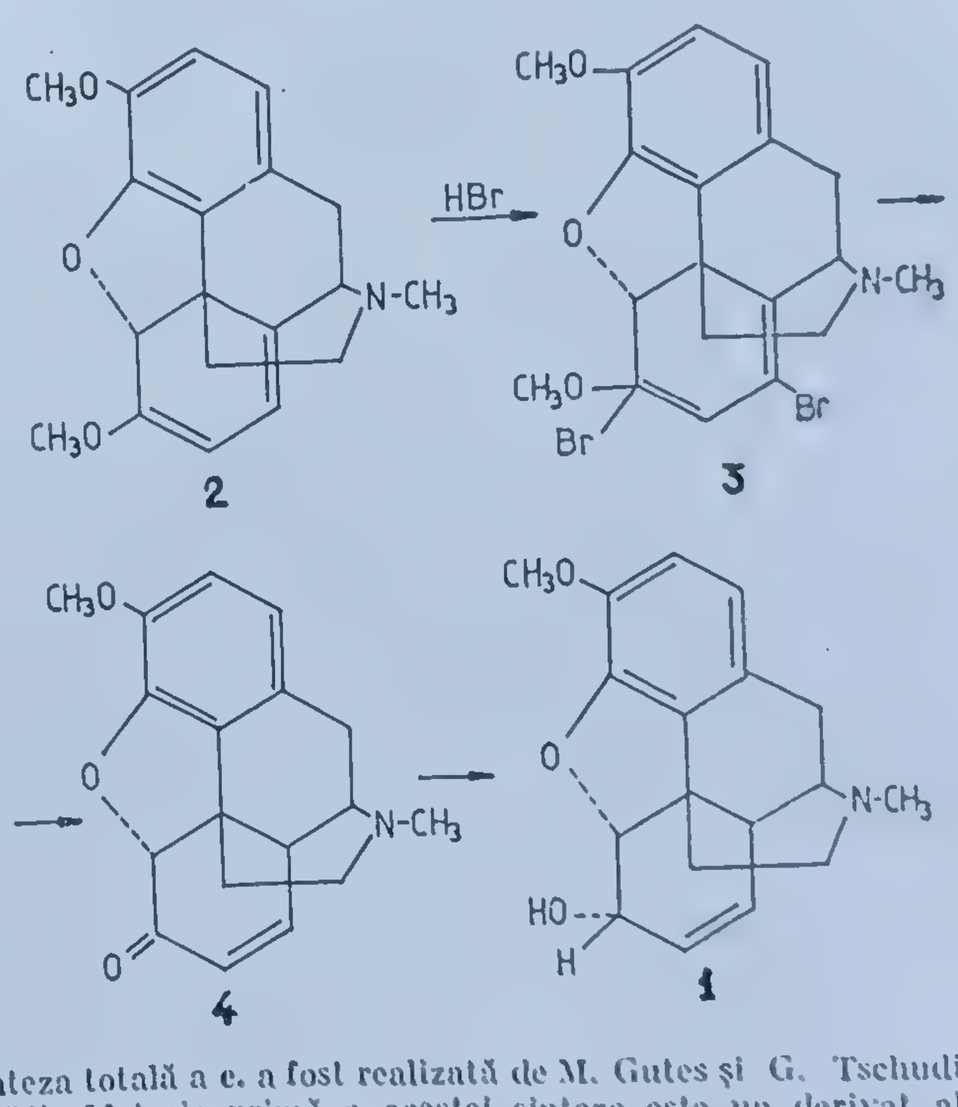
1

ușor solubilă în alcool și cloroform, solubilă în eter, foarte puțin solubilă în apă, p.t. 154—157°C, $[\alpha]_D^{20}$ — 133° — 138°. C. cristalizează din apă sub formă de prisme mari, ortorombice, cu o moleculă de H_2O, iar din eter în prisme mici anhidre. Cu acidul sulfoacetic, c. este transformată în 6-acetil-1-acetcodeină, care se prezintă sub două forme, cu p.t. 146—147°C și 125—126°C, dar ambele forme au $[\alpha]_D^{20}$ — 207°($CHCl_3$); cînd c. este tratată cu $SOCl_3$, PCl_3 și PBr_3 se formează α-clorocodidă, p.t. 152—153°C, β-clorocodidă, p.t. 156—157°C și respectiv bromocodidă, p.t. 162°C. Sînt cunoscute săruri de c. cu: pierat de c., p.t. 196—7°C, acetat de c., p.t. 133,5°C, stifnat de c., p.t. 113°C, sulfat de c., p.t. 278°C (desc.), $[\alpha]_{20}^{15}$ = — 101,2°(H_2O), care cristalizează ca pentahidrat dar pierde $2H_2O$ prin expunere la aer și devine anhidră la 100°C. În terapeutică, alături de c., se folosesc clorhidratul de c. și fosfatul de c.

Clorhidratul de c., $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, pulbere cristalină albă, fără miros, cu gust amar, solubilă în apă, puțin solubilă în alcool, practic insolubilă în eter și cloroform, $[\alpha]_D^{22}$ = — 108,2°(H_2O).

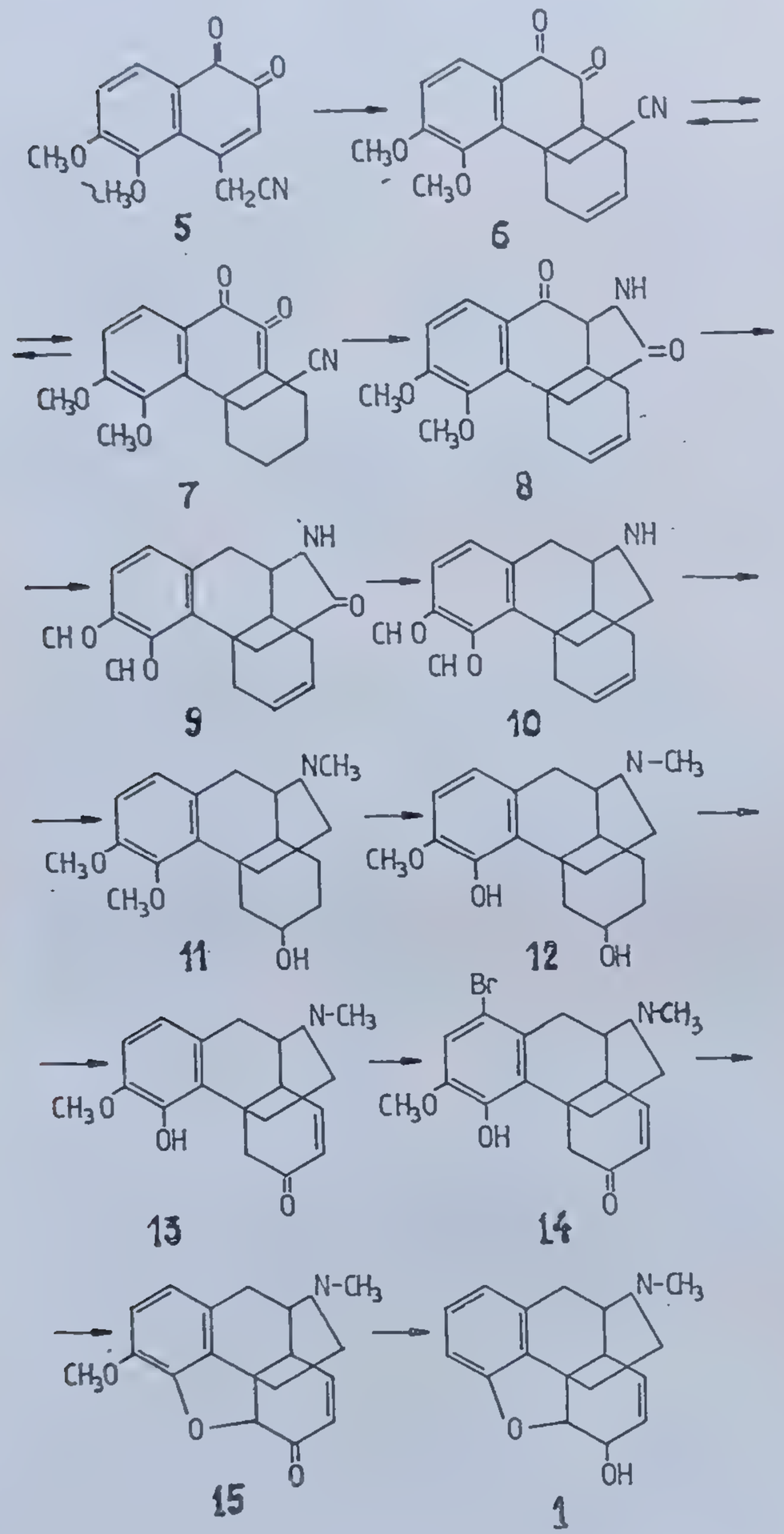
Fosfatul de c., $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 1\,1/2\,H_2O$, pulbere albă, efluorescentă, fără miros, cu gust amar, ușor solubilă în apă, puțin solubilă în alcool, practic insolubilă în eter și cloroform; p.t. 235°C (desc.) cînd substanța este anhidră; $[\alpha]_D^{20}$ — 91° ... ... 96°(H_2O).

Mod de preparare. C. a fost izolată din opiu turcesc, care conține 0,75% c., și dintr-o varietate de opiu din Iran și India, ce conține 2,2% c. În capsulele de mac (*Papaver somniferum*) conținutul este de 0,02—0,01% c. În prezent, c. se prepară prin metilarea morfinei cu clorură de trimetilfenilamoniu în prezența etoxidului de sodiu sau a alcaliilor. Agenții obișnuiți de metilare determină o distrugere parțială a nucleului. De asemenea se poate prepara prin sinteză parțială din tebaină. Metoda constă în tratarea tebainei (2) cu un acid halogenat, în mediu anhidru, obținîndu-se un derivat 6,8-dihalogenat (3) care prin hidroliză în mediu slab acid trece în codelnonă (4) ce se reduce cu borohidrură de sodiu în mediu de alcool metilic la c.



Sinteza totală a c. a fost realizată de M. Gutes și G. Tschudi (1956). Materia primă a acestei sinteze este un derivat al 1,2-naftochinonei (5) ce condensează cu butadiena în dicetona (6), care reacționează în forma enolică (7). Reducerea grupei nitril cu un catalizator de cupru-crom-oxid la 27 atm și 130°C conduce la o amidă, concomitent cu închiderea ciclului lactamic (8). Grupa carbonil de la C^{10} este îndepărtată prin metoda Kijner-Wolf, obținîndu-se (9), care după metilarea cu CH_3I în prezență de hidrură de sodiu și reducerea cu hidrură de litiu-aluminiu trece în (10). Compusul acesta fiind racemic se scindează cu acidul (+)-dibenzoiltartric în cei doi enantiomeri, iar compusul levogir, prin adiție de apă (cu H_2SO_4 diluat), se transformă în (11). Prin încălzire cu NaOH se obține (12) care se oxidează la cetona (13), forma *trans*. Izomerizarea la forma *cis* are loc printr-o reacție de dibromurare (în pozițiile 1 și 7), urmată de eliminarea unei molecule de HBr, din care rezultă (14). Printr-o nouă dibromurare (în pozițiile 5 și 7) urmată de eliminarea 2 HBr se formează ciclul oxidic și se introduce o dublă legătură la C^7—C^8, obținîndu-se 1-bromocodelnonă (15). Prin reducere cu hidrură

de litiu-aluminiu se elimină bromul din poziția 1 și se hidrogenează stereospecific grupa cetonică, obținîndu-se **c.** (1) :



Acțiune farmacologică, utilizări. Acțiunea **c.** se aseamănă cu cea a morfinei, dar mult mai slabă, de mai scurtă durată, și este mai puțin toxică ; nu provoacă efecte narcotice proporțional mai mari pe măsură ce se crește doza. Acțiunea pe sistem nervos central se manifestă prin analgezie și inhibiția respirației. Dozele mari de **c.** stimulează trunchiul cerebral, putînd produce euforie, dar este rar utilizată de morfinomani, deoarece trebuie ingerată o cantitate mare pentru a obține un grad de euforie comparabil cu cel produs de morfină. **C.** se folosește îndeosebi ca antitusiv pentru acțiunea sa de inhibare a reflexului tusei sau în amestec cu alte analgezice ca antinevralgic.

Bibl. : Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, vol. II, 1960 ; Pelletier, S. W., *Chemistry of the Alkaloids*, V. N. R. Company, New York, 1970, 117 ; Glasby, J. S., *Encyclopedia of Alkaloids*, Plenum Press, New York, 1976, vol. I, 309.

COD GENETIC, sistem de relații de corespondență între o succesiune de 3 nucleotide din secvența ARN și un anumit aminoacid căruia îi determină încatenarea secvențială în procesul biosintezei polipeptidice. Un asemenea tip de relație a fost prevăzut în principiu de E. Schrödinger, în 1944—1945. În 1956, Crick a descoperit legea fundamentală a geneticii, pentru ca, în 1961, Nirenberg să descifreze **c.g.**, dîndu-i forma sa actuală. Înaintea acestora, Michler afirmase că, în biosinteza proteică acizii nucleici dețin rolul determinant. Acest rol este o relație cauzală, determinativă, prin faptul că cele trei nucleotide sînt cauza informațională a încorporării aminoacidului într-o anumită poziție dată în catena polipeptidică. Cele trei nucleotide constituie unitatea de codificare a cărei individualitate o determină, în primul rînd prin combinarea lor secvențială. Aceste unități de codificare există în catena ADN nuclear, ARN mesager. ADN citoplasmatic, ADN viral, ARN solubil, și se manifestă în procesul transcripției și al translației, informația curgînd în sensul ADN → ARN_m → (ARN_s) → polipeptidă. În anumite situații, cursul informației ereditare poate suferi unele abateri, șuntări sau schimbări temporare de sens. Astfel, în cazul rebovirusurilor, procesul poate porni de la ARN, care poate juca rolul de ARN mesager. Evident, un asemenea curs nu este eficient și de aceea el este practicat rar, cazul normal fiind o revenire la etapa ADN, conform itinerarului ARN viral → → ADN de tip nuclear → ARN mesager (identic cu ARN viral, dar mult mai numeros ca acesta și recunoscut de celula gazdă ca populație moleculară autohtonă) → (ARN solubil) → → polipeptid viral. Un alt caz deosebit este întîlnit în legătură cu unele organite de origine simbiotică (cloroplaste și mitocondrii), la care biosinteza proteică nu mai are ca punct de plecare ADN nuclear, ci ADN mitocondrial sau cloroplastic, chiar și translația avînd loc în ribozomii proprii ai acestor organite, ribozomi, care, prin structura lor, amintesc structura ribozomilor bacteriali.

C.g. constituie un eveniment informațional, cu profunde implicații fiziologice, de importanță biologică fundamentală. Spre deosebire de alte procese fiziologice, el are două trăsături deosebit de importante : marea lui vechime și stabilitatea, ambele impunînd cu necesitate, în afara oricăror alte dovezi directe, ideea îndelungatei sale evoluții. Evoluția **c. g.** vizează, la rîndul ei, două aspecte : ca mecanism informațional și ca reflectare a evoluției aminoacizilor. Se impune precizarea că acest cod privește un număr relativ restrîns (21) de aminoacizi, aceștia fiind aminoacizi de tip peptidic. Orice alți aminoacizi, oricît de importanți și de vechi (de exemplu acidul alfa-epsilon-diaminopimelic), nu fac obiectul acestui mecanism informațional direct, care este **c. g.**, fiind format de obicei în urma transformării unuia dintre cei doi aminoacizi fundamentali deja încorporați într-o secvență a catenei polipeptidice. În afara acestor trăsături, **c. g.** posedă un număr de caracteristici importante.

1) **C. g.** este degenerat, adică unuia și aceluiași aminoacid îi corespund mai mulți codoni, ceea ce denotă o anumită redundanță. Degenerarea este ea însăși un act de evoluție și traduce legi structurale mai intime, cu un evident caracter informatic, implicînd personalitatea codonilor și probabil ortografierea lor. Există aminoacizi codificați de un singur codon și unii codificați de cîte 6 codoni. Degenerarea este deci o proprietate care variază mult cu natura aminoacizilor.

2) **C. g.** este nesuprapus, doi codoni vecini neavînd nucleotide comune. Cu alte cuvinte, citirea informației se face cu respectarea codonului ca unitate informațională, respectîndu-i individualitatea, deci nu se pot citi codoni formați din nucleotidele vecine aparținînd la doi codoni succesivi. În acest fel, informația care ar putea fi citită în 3 feluri, din care numai unul cu sens, este citită tocmai în acel fel, **c. g.** fiind astfel nesuprapus. Citirea informației este deci neechivocă, pe un fir de ADN citindu-se unul și nu 3 mesaje.

3) **C. g.** este nepunctuat, adică citirea informației genetice se face în mod continuu, fără a exista structuri materiale care

să ierarhizeze citirea mesajului genetic. Există numai 2 codoni ai inițierii și 3 codoni ai întreruperii. Codonii inițierii sînt singurii codoni ai unui aminoacid nepeptidic — metionina (de fapt un derivat al ei : formil metionina).

1) **C. g.** este universal. Deși se referă la și se manifestă în procesele de transcripție și translație, care diferă din punct de vedere al complexității și al gradului de evoluție la pro- și la eucariote, **c. g.** este același pentru toate organismele. Aceasta este o manifestare a unității lumii vii, constituind o dovadă o evoluției și explicînd circulația liberă a materiei în cadrul structurilor vii.

O trăsătură interesantă a **c. g** este logica metabolică și chimică, codificarea moleculelor înrudite făcîndu-se cu mijloace foarte asemănătoare, iar calitățile diferite ale moleculelor fiind de asemenea reflectate în **c. g.** Relațiile de complementaritate codon-anticodon sînt relații normale ale structurii secundare ale acizilor nucleici, întemeiate pe cuplarea prin legături de hidrogen între o bază azotată purinică și o bază azotată pirimidinică. Codonii au sens și sînt funcționali în două situații : a) în stare de repaus, cînd, fiind simpli depozitari ai informației genetice, se conservă sub forma unor hibrizi omogeni (între catene complementare de același tip) și b) în stare de efort fiziologic atunci cînd fiind transmițători ai informației genetice există sub forma unor hibrizi neomogeni (între catene complementare însă de tipuri diferite). **C. g.** este rezultatul unei îndelungate evoluții, ceea ce este demonstrat de faptul că, dată fiind universalitatea lui și evoluția permanentă a tuturor viețuitoarelor care îl folosesc, trebuie să mențină un permanent acord metabolic cu restul organismului în care acționează (nu numai cu partea sa informațională), reflectînd totodată și acordul organismului cu specia și cu unitățile taxonomice superioare. **C. g.** este unul dintre cele mai importante mijloace de realizare a integralității, autoreglării și echilibrului dinamic al întregii biosfere. Dovezile directe au fost furnizate de lucrările rare și greu de realizat din domeniul paleogeneticii și au fost obținute prin prelucrarea materialelor genetice fosile la care au existat într-o formă sau alta căi de acces. Dovezile indirecte au fost obținute prin prelucrarea unor fenomene care își au originea în trecutul îndepărtat al **c. g.** și conțin deci într-o măsură apreciabilă o parte de speculație teoretică. Totuși, concluziile au fost trase cu multă prudență, astfel încît rezultatele au o mare probabilitate de exprimare a parcursului adevărat al acestei evoluții.

CODON, secvență trinucleotidică din structura ADN (acid desoxiribonucleic), avînd funcțiunea de unitate elementară de codificare. **C.** sînt deci componenții zonelor informaționale ale ADN. Rolul informațional deținut de ADN se manifestă în utilizarea informației cuprinse în structura sa, ceea ce se realizează prin procese biochimice de natură enzimatică. Din acest motiv ADN cuprinde întotdeauna 2 părți : una informațională, formată dintr-o secvență de **c.** și una așa-zisă neinformațională, care, deși are tot o structură polinucleotidică, nu se citește ca secvență de **c.** Considerată neinformațională, această parte a acizilor desoxiribonucleici manifestă o funcțiune cognitivă. Este vorba de actul recunoașterii moleculei de ADN de către enzima care urmează să îl considere ca mesaj genetic. Acest fel de informație fiind însă „nestandardizată", așa cum este cazul celei transmise prin **c.**, variază în limite mult mai largi (ca formă de prezentare) cu specia sau cu orice alt nivel taxonomic considerat. În afara acestei situări a codonilor în zona informațională a ADN, este necesară de asemenea precizarea că aceștia se succed fără nici o întrerupere pînă la codificarea totală a unei catene polipeptidice (enzimatice sau neenzimatice). Catenele peptidice astfel codificate sînt separate prin **c.** speciali de întrerupere și inițiere a mesajului genetic. Din acest punct de vedere se poate spune în privința funcțiunilor lor informaționale că și **c.** sînt, ca și însăși moleculele de ADN, informaționali și neinformaționali. Acest paralelism este o manifestare a esenței comune întîlnite și în alte cazuri de relații analogice între întreg și părțile sale componente. **C.** informaționali, cei mai numeroși, codifică aminoacizii componenți ai unei catene polipeptidice, în timp ce **c.** neinformaționali au funcțiunea generală și nu foarte specifică de a delimita : extremitățile mesajului genetic și sensul mesajului genetic (citirea făcîndu-se dinspre **c.** de inițiere spre **c.** de întrerupere) **C.** informaționali codifică numai aminoacizii polipeptidici, adică numai cei care participă la realizarea structurii finale. Orice alt aminoacid, indiferent de importanța sau vechimea sa metabolică, nu este codificat. Din acest motiv, o bună parte dintre acizii polipeptidici îndeplinesc și anumite funcțiuni metabolice deosebite. Majoritatea trăsăturilor codului genetic, ca fenomen, sînt explicabile prin proprietățile intrinseci ale **c.** Posibilitatea mai multor **c.** de a exprima unul și același lucru (i.e. un același aminoacid) determină caracterul „degenerat" al codului genetic. Desigur că semnificația biologică a acestei degenerări este multiplă, ea putînd fi redundantă, o expresie a importanței aminoacidului respectiv, o expresie a poziției evolutive a aminoacidului, o manifestare a unor reguli mai subtile de secvențializare a nucleotidelor într-o catenă polinucleotidică (chiar policodonică), aviînd anumite posibilități fiziologice. Codul genetic este nesuprapus, deci, indiferent de accidentele care pot surveni (și ele survin, fiind chiar între anumite limite o condiție fiziologică și o necesitate), **c.** își mențin individualitatea, în sensul că ei sînt recunoscuți ca structuri unitare de către enzimele respective, în pofida posibilității de a fi considerate și alte structuri posibile care ar putea rezulta din analiza structurii polinucleotidice liniare a acidului desoxiribonucleic. De asemenea, codul genetic este universal, ca rezultat al proprietății **c.** de a avea aceeași semnificație, indiferent de organismul în care se realizează procesele genetice care îi implică. Această trăsătură a codului genetic este comunicată atît de **c.** informaționali, cît și de cei neinformaționali. Degenerarea și caracterul nesuprapus al codului genetic își au originea în existența proprietăților corespunzătoare pentru ambele tipuri de **c.** (informaționali și neinformaționali). Codul genetic este, de asemenea, și nepunctuat, în sensul absenței unor structuri materiale cu rol de semne de punctuație. Această trăsătură ar pleda pentru o aparentă echivalență a **c.**, dar, în fapt, tocmai datorită structurii lor, **c.** nu necesită semne de punctuație. Altfel spus, individualitatea lor implică structural o trăsătură caracteristică de integrare în secvența polinucleotidică cu funcțiune genetică. Pînă în prezent, însă, nu se cunoaște din punct de vedere biochimic un proces deosebit de biosinteză a **c.**, adică nu se pot percepe elementele caracteristice structurii lor de unitate. Structura lor de o esență informațională superioară se produce, cu toate acestea, cu mijloace biochimice. Din punct de vedere al structurii lor, **c.** au o distribuție neomogenă a conținutului informațional, în sensul că importanța celor 3 nucleotide componente pentru codificare scade către ultimul nucleotid. Această remarcă generală, însă, nu anulează faptul că prin schimbarea uneia dintre nucleotidele componente, indiferent care, se schimbă adesea însuși **c.**, în secvența polipeptidică introducîndu-se astfel un alt aminoacid. Deci **c.** apar ca structuri bine adaptate funcțiunilor lor. Desigur, constatînd această adaptare, se înțelege existența unui proces de evoluție a **c.** de la forme mult mai rudimentare. În anumite procese se recunosc urmele acestei evoluții și au putut fi puse în evidență chiar materiale ale acestuia. Oricum, în simplitatea lui structurală, **c.**, purtător material al atîtor funcții, pune problema separării și agregării lor în structurile sale divizionare, pe care, deși încă nu le putem număra cu precizie, le constatăm prin efectele lor. Este de asemenea important, ca vorbind despre acest proces evolutiv, să se aibă în vedere continuitatea caracteristică oricărei evoluții.

Bibl. : Crick, F. H., Barnett, L., Bremer, S., Watts-Tobin R. J., „Nature", *192*, 1227 (1961); Nirenberg, M. W., Matthaei, J. H., *5-th. International Congress of Biochemistry, Symp.*

III, Moscova, 10—15.VIII. 1961; Nirenberg, M. W., Mathaii, J. H., „Proc. nat. Acad. Sci. (Wash.)", *47*, 1588(b) (1961); Crick, F. H. C., *Progress in Nucleic Acid Research*, Vol. I., Academic Press, New York and London, p. 164, 1963.

COEFICIENT (FACTOR) DE ACTIVITATE, factor corectiv al concentrației.

Soluții de electroliți. Soluțiile de electroliți se deosebesc de soluțiile de neelectroliți prin prezența unor forțe de interacțiune de bătaie lungă, având natură electrostatică. Aceste forțe sînt absente în soluțiile de neelectroliți, în care se manifestă numai interacțiuni de tip dipol-dipol și dispersive, avînd o rază de acțiune mult inferioară interacțiunilor coulombiene. De aceea, dacă pentru soluțiile diluate de neelectrolit potențialul chimic μ_i este exprimat corect de egalitatea :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \qquad (1)$$

unde μ_i^0 este potențialul chimic standard, iar x_i — fracția molară a speciei i, în soluțiile de electroliți ea nu mai este valabilă. Adoptînd criteriul respectării sau nerespectării ecuației (1), încă înainte de apariția teoriei lui Debye și Hückel, s-au pus bazele unui mod empiric de clasificare a soluțiilor ideale și respectiv neideale. Pentru a face aplicabilă egalitatea (1) și în cazul soluțiilor neideale de electroliți, Lewis a propus introducerea unui factor corectiv al concentrației, $f_{x,i}$, numit **f. de a.** :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i f_{x,i}. \qquad (2)$$

Produsul $x_i f_{x,i}$, concentrația efectivă a speciei i a primit numele de activitate (rațională) :

$$a_i = x_i f_{x,i}. \qquad (3)$$

Evident, în soluții ideale :

$$a_i = x_i, \text{ deoarece } f_{x,i} = 1. \qquad (4)$$

Ecuația (2) se mai poate scrie și sub forma :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_{x,i}, \qquad (2\,a)$$

scoțînd astfel în evidență interacțiunile ion-ion care se manifestă în soluția de electrolit. Comparînd între ele ecuațiile (1) și (2a), se observă că termenul $RT \ln f_{x,i}$ constituie o măsură a interacțiunilor coulombiene (ion-ion), care fac să difere soluțiile de electrolit (neideale) de soluțiile de neelectrolit considerate ideale. Se poate deci scrie :

$$\Delta_{f,I}\mu = \mu_{\text{sol. electrolit}} - \mu_{\text{sol. neelectrolit}} = RT \ln f_{x,i}, \qquad (5)$$

unde $\Delta_{f,I}\mu$ reprezintă variația de potențial chimic datorată interacțiunii ion-ion din soluția de electrolit. Introducînd valoarea lui $\Delta_{f,I}\mu$ (v. *Teoria Debye-Hückel*) se obține :

$$RT \ln f_{x,i} = - \frac{\mathfrak{A}(z_i c_0)^2}{2D\chi - 1} \qquad (6)$$

care permite calcularea **f. de a.** rațională cu ajutorul teoriei Debye și Hückel. Se știe că exprimarea concentrației se poate face alegînd și alte unități de măsură decît fracția molară, de exemplu molaritatea sau molalitatea. În mod corespunzător, potențialele chimice ale soluțiilor ideale vor avea forma :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \qquad (7)$$

și

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i, \qquad (8)$$

iar potențialele chimice ale soluțiilor neideale (reale) vor fi :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i f_{c,i} \qquad (9)$$

și

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i f_{m,i}, \qquad (10)$$

unde $f_{c,i}$ și $f_{m,i}$ sînt **f. de a.** practici, produsul $c_i f_{c,i}$ numindu-se activitate practică (sau electrochimică). În soluții diluate, valorile numerice ale **f. de a.** $f_{x,i}$, $f_{c,i}$ sau $f_{m,i}$ sînt aproape identice. Trebuie să se menționeze că, în mod asemănător cu interacțiunea ion-solvent, separarea efectelor individuale, datorate ionilor de un semn, nu este posibilă experimental, măsurîndu-se un efect global, $\Delta_{f,I}\mu$ (observat la adaosul de sare — electric neutră) raportat la un mol de sare. Astfel, s-ar manifesta și efectul (posibil imaginar, dar practic nerealizabil) datorat travaliului electric al interacțiunii dintre specia izolată și soluția încărcată electric. De exemplu, adăugînd soluție de NaCl, împreună cu ionii Na^+ se introduc și ioni Cl^-, în concentrație echivalentă. Aceasta ne duce la concluzia că variația de entalpie liberă $\Delta_{f,I}\mu$ conține, neseparabile, contribuțiile ambelor sorturi de ioni : și Na^+, și Cl^-. Nefiind posibilă adăugarea separată a ionilor și fiind măsurat de variația de potențial chimic $\Delta_{f,I}\mu$, care este un efect global, **f. de a.** $f_{x,i}$ se va referi la electrolit, în ansamblul său, și nu la o specie ionică oarecare. Se va face și aici distincție între **f. de a.** al sării ($f_\pm$), singurul accesibil experimental și **f. de a.** al ionilor individuali (f_-, f_+), accesibili doar prin calcul teoretic. Să considerăm un electrolit de tip 1 : 1 (mono-monovalent), cum ar fi CsCl dizolvată în apă, și să exprimăm potențialele chimice ale ionilor Cs^+ și Cl^- din soluția de electrolit :

$$\mu_{Cs^+} = \mu_{Cs}^0 + RT \ln x_{Cs^+} + RT \ln f_{x,Cs^+} \qquad (11)$$

și

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln x_{Cl^-} + RT \ln f_{x,Cl^-} \qquad (12)$$

Făcînd suma $\mu_{Cs^+} + \mu_{Cl^-}$ se obține variația de entalpie liberă a sistemului, la adaosul a 2 moli de ioni, conținuți în molul de CsCl electric neutră. Dacă vrem să exprimăm doar contribuția medie raportată la 1 mol de ioni (Cs^+ și Cl^-) suma celor două potențiale chimice va trebui să o împărțim cu 2 :

$$\frac{\mu_{Cs^+} + \mu_{Cl^-}}{2} = \frac{\mu_{Cs^+}^0 + \mu_{Cl^-}^0}{2} + RT \ln (x_{Cs^+} + x_{Cl^-})^{1/2} + RT \ln (f_{x,Cs^+} f_{x,Cl^-})^{1/2} \qquad (13)$$

În ecuația (13) se pot defini o serie de mărimi medii : $\mu_\pm$, $\mu_\pm^0$ $x_\pm$ și $f_{x\pm}$. Primele două sînt medii aritmetice, deoarece contribuțiile potențialelor chimice la valoarea entalpiei libere sînt aditive, iar ultimele două sînt medii geometrice, deoarece efectele fracțiilor molare și ale **f. de a.** la fixarea entalpiei libere sînt multiplicative. Rezultă că, raportată la molul de ioni, contribuția medie este de forma :

$$\mu_\pm = \mu_\pm^0 + RT \ln x_\pm + RT \ln f_\pm \qquad (14)$$

Deoarece la genul de electrolit ales, molul de ioni Cl^- și Cs^+ rezultă prin dizolvarea unei jumătăți de mol de sare, se poate scrie că :

$$\mu_\pm = \frac{1}{2} \mu_{CsCl}, \qquad (15)$$

unde μ_{CsCl} este variația de entalpie liberă la dizolvarea unui mol de CsCl, mărime măsurabilă experimental. Prin urmare :

$$\frac{1}{2} \mu_{CsCl} = \mu_\pm = \mu_\pm^0 + RT \ln x_\pm + RT \ln f_{x\pm} \qquad (16)$$

În concluzie, $f_\pm$ este o mărime ce se poate determina experimental. Contribuțiile individuale f_+ și f_- se pot corela teoretic cu valoarea medie $f_\pm$, folosind modelul lui Debye și Hückel

și compararea mărimilor experimentale cu rezultatele calculelor constituie o verificare a modelului. Pentru aceasta să revenim la relația de definiție a lui $f_\pm$ (nespecificînd unitatea folosită la exprimarea concentrației):

$$f_\pm = (f_+ \cdot f_-)^{1/2} \tag{17}$$

și să o extindem la cazul general al unui electrolit care se disociază în ν_+ ioni pozitivi, avînd valența z_+, și ν_- anioni de valență z_-. Se poate arăta că, în acest caz:

$$f_\pm = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu} \tag{18}$$

unde $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Logaritmînd ecuația (18) se obține:

$$\ln f_\pm = 1/\nu(\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_-) \tag{19}$$

Folosind rezultatul teoriei lui Debye și Hückel, exprimat prin egalitatea (6) și ecuația (19), se obține:

$$\ln f_\pm = -1/\nu \left[\frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2\,DRT} \chi(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \right]. \tag{20}$$

În virtutea electroneutralității soluției, $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$, ceea ce conduce la:

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = \nu_+ z_+ z_- + \nu_- z_+ z_- = z_+ z_-(\nu_+ + \nu_-) = z_+ z_- \nu. \tag{21}$$

Introducînd ecuația (21) în (20), se obține:

$$\ln f_\pm = -\frac{\mathfrak{N}(z_+ z_-)\, e_0^2}{2\,DRT} \chi \tag{22}$$

Înainte de a înlocui pe χ cu valoarea sa se introduce ca unitate concentrația molară c_i; aceasta din urmă se poate corela cu densitatea moleculară de volum n_i^v prin egalitatea:

$$n_i^v = c_i \mathfrak{N}/1000. \tag{23}$$

Rezultă că suma $\Sigma n_i^v z_i^2\, e_0^2$ (v. *Teoria Debye-Hückel*) devine:

$$(\mathfrak{N}e_0/1000)\, \Sigma\, c_i z_i^2. \tag{24}$$

Încă înainte de apariția teoriei lui Debye și Hückel, semisuma $\frac{1}{2} \Sigma\, c_i z_i^2$ fusese introdusă empiric de către Lewis pentru exprimarea sarcinii dintr-o soluție de electrolit și numită forță ionică (j):

$$j = \frac{1}{2} \Sigma\, c_i z_i^2 \tag{25}$$

Introducînd relațiile (24) și (25) în expresia lui χ (v. *Teoria Debye-Hückel*) rezultă:

$$\chi = \left(\frac{8\pi e_0^2 \mathfrak{N}}{1\,000\,DkT} \right)^{1/2} j^{1/2} \tag{26}$$

sau/și:

$$\chi = Bj^{1/2} \tag{27}$$

Dacă se notează:

$$B = \left(\frac{8\pi e_0^2 \mathfrak{N}}{1\,000\,DkT} \right)^{1/2}. \tag{28}$$

rezultă:

$$\ln f_\pm = -\frac{\mathfrak{N}|z_+ z_-| e_0^2}{2DRT} Bj^{1/2} \tag{29}$$

sau, după conversia la logaritmi zecimali:

$$\lg f_\pm = -\frac{1}{2{,}303} \frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2\,DRT} B|z_+ z_-| j^{1/2}. \tag{30}$$

Pentru o exprimare mai lapidară, se mai introduce și constanta A, definită de relația:

$$A = \frac{1}{2{,}303} \frac{\mathfrak{N}e_0^2}{2\,DRT} B, \tag{31}$$

cînd ecuația (30) ia forma finală:

$$\lg f_\pm = -A\,|z_+ z_-|\, j^{1/2} \tag{32}$$

În cazul particular al unui electrolit mono-monovalent $z_+ = z_- = 1$, iar $j = c$ și logaritmul **f. de a.** mediu este:

$$\lg f_\pm = -Aj^{1/2} \tag{33}$$

În tabelul 1 sînt cuprinse valorile constantelor B și A, referitoare la apă și la diverse temperaturi. Conform egalității (32) logaritmul **f. de a.** descrește liniar cu rădăcina patrată a forței ionice, dacă electrolitul este 1 : 1 valent, cu $c^{1/2}$. Coeficientul unghiular al dreptei $\lg f_\pm - j^{1/2}$ se poate calcula din

Tabelul 1

Valorile constantelor A și B, pentru apă, la diverse temperaturi

t (°C)	$10^{-8}B$	A
0	0,3248	0,4981
10	0,3264	0,4989
20	0,3282	0,5070
25	0,3291	0,5115
30	0,3301	0,5161
40	0,3323	0,5262
50	0,3346	0,5373
60	0,3371	0,5494
80	0,3426	0,5767
100	0,3488	0,6086

date fizice fundamentale (constanta A) și produsul $|z_+ z_-|$; el nu depinde de electrolit, ci de tipul de valențe al acestuia (1 : 1, 1 : 2, 2 : 2 etc., vezi fig. 1). La limita diluției infinite,

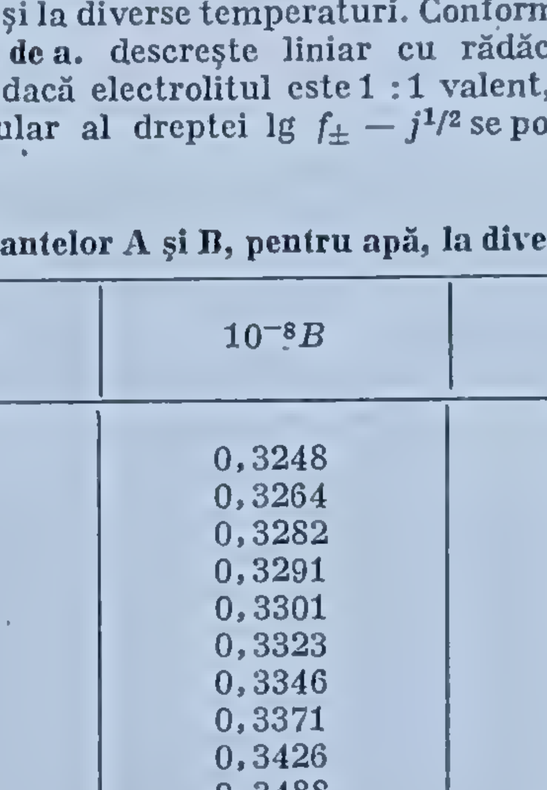


Fig. 1. Logaritmul factorului de activitate experimental variază liniar cu $j^{1/2}$ și se grupează după tipul electrolitului.

cînd c sau $j \to 0$, $\lg f_{\pm} \to 0$ şi deci $f_{\pm} \to 1$, fiind satisfăcută condiţia care cere ca proprietăţile soluţiilor de electroliţi extrem de diluate să coincidă cu acelea ale soluţiilor de neelectroliţi. În tabelul 2 sînt date valorile experimentale ale **f. de a.** aparţinînd la 3 tipuri diferite de electrolit. Se constată un acord excelent între experienţă şi teoria Debye şi Hückel, în domeniul limită al concentraţiilor mici, fapt nu lipsit de valoare, dacă se iau în considerare simplitatea modelului şi complexitatea reală a interacţiunilor în joc. De aceea teoria lui Debye şi Hückel este considerată ca unul din cele mai remarcabile instrumente utilizabile la studiul soluţiilor de electroliţi.

Perfecţionări aduse teoriei Debye-Hückel. Încercările de-a pune în acord teoria cu datele experimentale şi în domeniul concentraţiilor moderate şi mari au condus la următoarele rezultate :

a) *Corecţia datorată dimensiunii ionilor.* Compararea variaţiei razei norului ionic, χ^{-1}, cu concentraţia (tabelul 3) demonstrează că neglijarea dimensiunilor ionilor apare cu atît mai puţin justificată cu cît soluţia e mai concentrată. Luînd în considerare dimensiunea proprie a ionilor, expresia (32) se modifică, devenind :

$$\lg f_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| j^{1/2}}{1 + Ba\, j^{1/2}} \qquad (34)$$

unde **a** se numeşte parametru dimensional. El variază între suma razelor cristalografice şi suma razelor ionilor solvataţi (hidrataţi) (fig. 2). Deoarece calculul parametrului a constituie o problemă extrem de dificilă, se preferă determinarea lui empirică (relaţia (34) se consideră variabilă) şi $\lg f_{\pm}$ se egalează cu valoarea determinată experimental, la o concentraţie dată ; se obţine astfel o valoare a parametrului dimensional. Rezultatul este satisfăcător dacă valoarea lui a permite aplicarea relaţiei (34), adică între valoarea $\lg f_{\pm}$, calculată şi cea experimentală există un acord. Valorile determinate experimental pentru a sînt rezonabile pentru o serie de electroliţi, situîndu-se între 0,3 şi 0,5 nm, adică tocmai între suma razelor cristalografice şi suma razelor ionilor hidrataţi (tabelul 4). Cu valoarea $a = 0{,}40$ nm, se calculează pentru NaCl **f. de a.** ce sînt în foarte bun acord cu experienţa în domeniul de concentraţie cuprins între $1 \cdot 10^{-3}$ şi $2 \cdot 10^{-2}$ *m* (tabelul 5).

Tabelul 1

Valori experimentale ale factorului de activitate pentru diverşi electroliţi, la cîteva concentraţii

1. Electrolit 1 :1 (HCl)					
molaritate	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$fm,\pm$	0,9891	0,9842	0,9752	0,9656	0,9521
2. Electrolit 2 :1 ($CaCl_2$)					
molaritate	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{-3}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$		
$fm,\pm$	0,8588	0,7745	0,7361		
3. Electrolit 2 :2 ($CdSO_4$)					
molaritate	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$		
$fm,\pm$	0,774	0,697	0,476		

Tabelul 3

Variaţia grosimii norului ionic (χ^{-1}) în funcţie de concentraţia electrolitului

χ^{-1} (nm)	10	3	1
concentraţia (N)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}

Tabelul 4

Parametrul dimensional a al unor electroliţi la concentraţii moderate

a (nm)	Electrolitul
0,45	HCl
0,52	HBr
0,43	LiCl
0,40	NaCl
0,36	KCl

Tabelul 5

Valori experimentale şi teoretice ale lui $f_{\pm}$ calculate cu a = 0,4nm, la 25°C

Molalitate	$f_{\pm}$	
	experimental	calculat
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0155	0,0155
$2 \cdot 10^{-3}$	0,0214	0,0216
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0327	0,0330
$1 \cdot 10^{-2}$	0,0446	0,0451
$2 \cdot 10^{-2}$	0,0599	0,0609

Tabelul 2

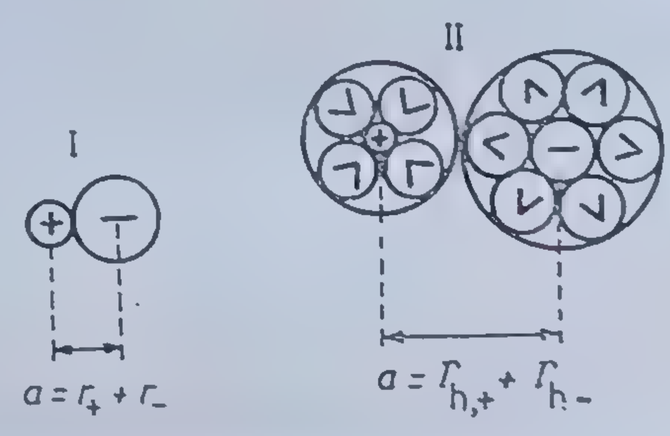


Fig. 2. Parametrul dimensional a este cuprins între suma razelor cristalografice (I) şi suma razelor ionilor hidrataţi (II).

Deşi capabil să realizeze acordul dintre experienţă şi teoria Debye-Hückel în domeniul concentraţiilor mijlocii şi să exprime specificitatea compoziţiei sării în variaţia factorului de activitate cu concentraţia, a rămîne un parametru a cărui introducere în modelul norului ionic are o pronunţată notă de artificialitate ; în ultima analiză, a este o mărime ajustabilă experimental, spre deosebire de toate celelalte constante ce apar în teoria lui Debye şi Hückel, calculate fără a recurge la experienţă.

b) *Corecţia datorată solventului.* S-a menţionat dezacordul dintre valorile experimentale ale **f. de a.** şi cele calculate cu teoria lui Debye şi Hückel în soluţii de concentraţie mijlocie şi mare (acordul se menţine în domeniul concentraţiilor $\leqslant 10^{-3}$ N). Pe măsură ce concentraţia soluţiei creşte, **f. de a.** scade, fapt cu totul curios, însă numai pînă la o valoare oarecare a concentraţiei, după care se înregistrează o creştere a lui, depăşind la un moment dat unitatea, valoare caracteristică pentru starea de referinţă, lipsită de interacţiune, din soluţie infinit diluată. Dar lucrurile devin numai aparent anormale dacă se iau în considerare şi interacţiunile ion-solvent din soluţie. Într-adevăr, din numărul total de molecule de apă din soluţie, cele care sînt fixate în sfera de hidratare a ionilor aflaţi deja în soluţie nu vor putea participa la dizol-

varea ionilor adăugaţi ulterior; pe măsură ce concentraţia electrolitului creşte, numărul efectiv de molecule de solvent, disponibil pentru dizolvare, scade. Paralel cu aceasta, se înregistrează creşterea anormală a **f. de a.** al electrolitului. Reamintim că **f. de a.** este parametrul care multiplică concentraţia ionică aparentă, simplă, transformînd-o în concentraţie efectivă, adică în activitate. Deoarece hidratarea ionilor reduce cantitatea de solvent liber, concentraţia efectivă (sau activitatea) se măreşte şi deci **f. de a.** trebuie să crească şi el, reflectînd împuţinarea moleculelor de apă disponibile pentru dizolvare. Luînd în considerare efectul global al solventului, expresia amendată a **f. de a.** are forma :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} - 2{,}303\frac{n_h}{n}\lg a_{H_2O} + \\ + 2{,}303\lg\frac{n_{H_2O} + n}{n_{H_2O} - n_h + n}, \qquad (35)$$

unde n este numărul de moli de electrolit, n_{H_2O} — numărul de moli de apă (solvent), iar n_h — suma numărului de moli de apă (solvent) din cea dintîi sferă de hidratare a ambelor specii ionice ale electrolitului. Relaţia (35) prevede variaţia cu minim a curbei $\lg f_{\pm} - \sqrt{j}$ şi depăşirea valorii unitare a **f. de a.**, atunci cînd termenul al 3-lea devine predominant.

c) *Corecţia datorată fracţiei de asociere* (Bjerrum). Interacţiunile electrostatice dintre ioni se pot solda cu asocierea ionilor de semn contrar şi cu formarea unor perechi P, atunci cînd distanţa r dintre ioni scade sub o anumită valoare q. Şansa asocierii este cu atît mai mare cu cît concentraţia soluţiei este mai mare, permitivitatea mai mică şi sarcinile ionilor mai mari (t = const.). Cantitativ, asocierea ionilor se exprimă prin constante de asociere K_A ($= a_P/a_{A^-} \cdot a_{+}$ în cazul asocierii $M^+ + A^- \rightleftharpoons P$). Introducînd fracţia de asociere θ, expresia lui K_A devine : $\theta/(1-\theta)^2 c(f_P/f_{\pm}^2)$, unde f_P şi $f_{\pm}$ reprezintă **f. de a.** Ţinînd cont de asociere, logaritmul **f. de a.** se exprimă prin relaţia :

$$\lg f_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-|\sqrt{(1-\theta)c}}{1 + Bq\sqrt{(1-\theta)c}} \qquad (36)$$

d) *Modele structurale ale soluţiilor concentrate de electroliţi.* Pentru a stabili limitele de aplicabilitate a modelului norului ionic, s-a propus compararea dintre distanţa medie $\bar{l}$ care separă ionii dintr-o soluţie dată şi raza norului ionic, exprimată de χ^{-1} (Frank, Thomson, 1959). Distanţa medie $\bar{l}$ se obţine astfel : dacă c moli de electrolit 1 :1 se găsesc în 1 000 cm³, în urma disocierii se vor găsi $2\mathcal{N}c$ ioni în acelaşi volum. Volumul ce revine unui singur ion fiind $1\,000/2\mathcal{N}c$ rezultă că distanţa medie $\bar{l}$ ce separă 2 ioni se obţine extrăgînd rădăcina cubică din raportul de mai sus :

$$\bar{l} = (1\,000/2\,\mathcal{N}c)^{1/3} \qquad (37)$$

Dacă $\chi^{-1} > \bar{l}$, predomină interacţiunile la mare distanţă în comparaţie cu cele de scurtă distanţă, norul este „fin granulat" şi deci continuitatea este acceptabilă. Dacă însă $\chi^{-1} < \bar{l}$, norul nu mai poate fi considerat continuu, deoarece nu conţine în medie ionul cel mai apropiat. La 25°C, într-un electrolit de tip 1 :1, dizolvat în apă,

$$\chi = \left(\frac{8\pi\,\mathcal{N}\,z_i^2\,e_0^2}{1\,000\,kT}\right)^{1/2} e^{1/2} = 0{,}3043\,e^{1/2}\ \text{nm} \qquad (38)$$

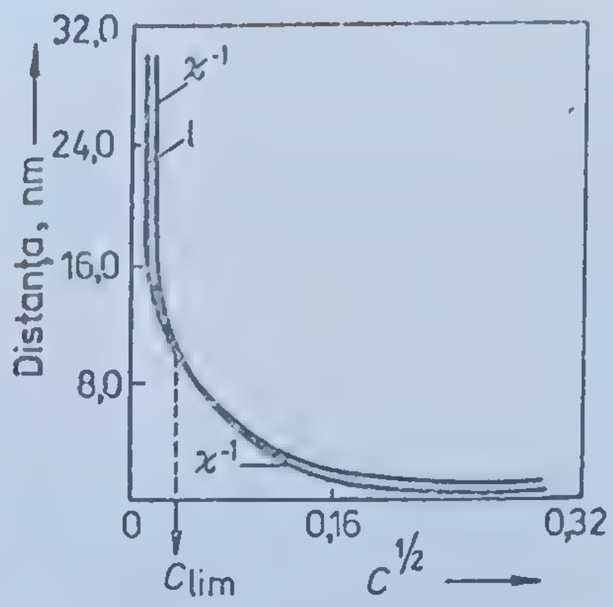


Fig. 3. Variaţia lui χ^{-1} şi $\bar{l}$ cu rădăcina patrată a concentraţiei molare.

şi :

$$\bar{l} = (1\,000/2\,\mathcal{N}c)^{1/3} = 0{,}9398\,c^{-1/3}\ \text{nm}. \qquad (39)$$

Reprezentînd curbele $\chi^{-1} - c^{1/2}$ şi $\bar{l} - c^{1/2}$ (fig. 3), se observă că ele se intersectează la o valoare $c = c_{lim} = 10^{-3}$M, care se poate considera limita de valabilitate a modelului norului ionic. Introducerea parametrului $\bar{l}$, care aminteşte constanta de reţea din starea cristalină, a sugerat analogia dintre starea cristalină şi soluţiile concentrate de electrolit. Teoriile elaborate în acest sens au la bază presupunerea unei structuri de cvasi-reţea a soluţiei concentrate de electrolit şi au legături cu modelele structurale imaginate pentru electroliţi lichizi puri (topituri saline). Un argument în favoarea modelului structural îl constituie variaţia liniară a lui $\lg f_{\pm}$ în funcţie de $c^{1/3}$, la concentraţii mai mari decît 10^{-3}M (fig. 4). S-ar părea că la concentraţii moderate, considerarea soluţiilor de electrolit în stare de cvasi-reţea (şi care conduce la legea în $c^{1/3}$ a lui $\lg f_{\pm}$) poate constitui o bază mai reală pentru experimarea abaterilor de la idealitate (Frank şi Thomson, 1959 ; Desnoyres şi Conway, 1964), decît modificările teoriei lui Debye şi Hückel, arătate mai sus. Trebuie menţionate, în sfîrşit, şi abordările pe baze mecanic-statistice (Meyer, 1950), folosindu-se teoria grupărilor de molecule de la gazele neideale şi adaptate soluţiilor de electroliţi. Calculele efectuate pentru electroliţi de tip 1 :1, 2 :1, 3 :1 şi 2 :2 sînt în bun acord cu experienţa şi, fapt deosebit de valoros, teoria prevede minimul de pe curba $\lg f_{\pm} - c^{1/2}$, fără a face apel la modelele de hidratare şi la efectele perturbatoare ce însoţesc hidratarea.

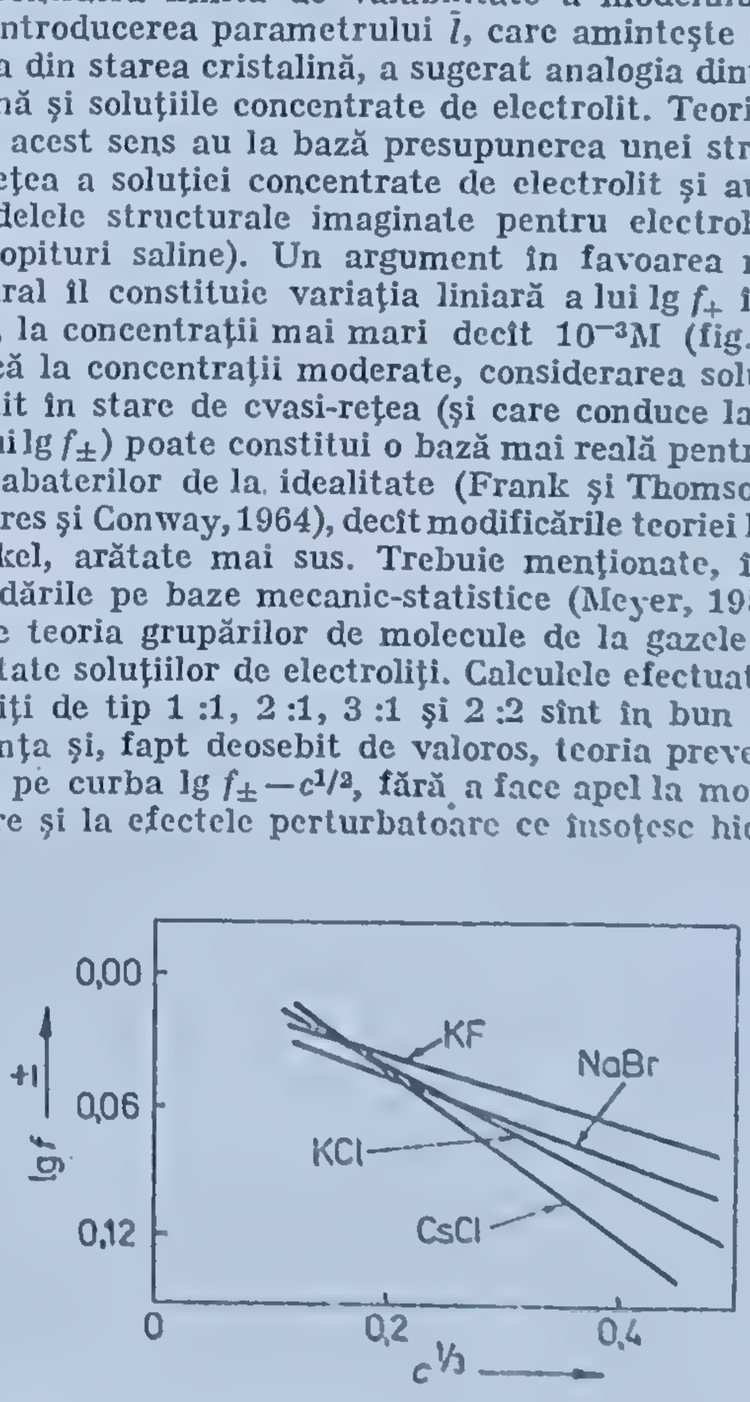


Fig. 4. Variaţia lui $\lg f_{\pm}$ în funcţie de $c^{1/3}$.

e) *Metodă potenţiometrică de determinare a* **f. de a.** Legînd în opoziţie două pile de concentraţie, în modul schiţat mai

jos:

$$(-)\ Ag/AgCl_{solid}/AgCl_{sat}/HCl/H_2,\ a_2 \quad Pt/Pt,H_2/HCl/AgCl_{sat}/AgCl_{solid}/Ag\ (+)\quad a_2 < a_1$$

transportul electrolitului poate fi suprimat. Dacă pilele ar funcționa izolat, în ele s-ar petrece reacția:

$$AgCl + \frac{1}{2}H_2 = (H^+ + Cl^+) + Ag \qquad (40)$$

Transformarea globală în sistemul rezultat prin asamblarea celor două pile constă în diluarea acidului clorhidric; pentru fiecare cantitate de electricitate de 1 faraday, un mol de HCl trece de la activitatea a_1 la a_2, fără a se înregistra transport de electrolit dintr-o parte în cealaltă. În partea dreaptă acidul clorhidric este consumat în urma reacției:

$$(Cl^- + H^+) + Ag = AgCl + \frac{1}{2}H_2 \qquad (41)$$

și este regenerat, prin reacția inversă, în cealaltă parte a sistemului. FEM individuale ale celor două pile componente E_1 și E_2, valorează:

$$E_1 = E^\circ + 0{,}059 \lg a_{1,Cl^-}\ a_{1,H^+} \qquad (42)$$

$$E_2 = -E^\circ + 0{,}059 \lg \frac{1}{a_{2,Cl^-}\ a_{2,H^+}}, \qquad (43)$$

deoarece activitățile fazelor solide sînt unitare, iar presiunea se alege astfel încît $a_{H_2}=1$ (practic $p_{H_2}=1$). Însumarea celor două FEM conduce la FEM a ansamblului:

$$E = E_1 + E_2 = 0{,}059 \lg \frac{a_1^2}{a_2^2}, \qquad (44)$$

întrucît acidul clorhidric este electrolit tare,

$$a_{1,Cl^-} = a_{1,H^+} = a_1 \text{ și } a_{2,Cl^-} = a_{2,H^+} = a_2.$$

Exprimînd activitatea prin produsul $f_\pm\ c$, se mai obține:

$$E = 0{,}118 \lg \frac{c_1}{c_2} + 0{,}118 \lg \frac{f_{1,\pm}}{f_{2,\pm}} \qquad (45)$$

După regruparea convenabilă a termenilor mai rezultă:

$$E - 0{,}118 \lg \frac{c_1}{c_2} = 0{,}118 \lg f_{1,\pm} - 0{,}118 \lg f_{2,\pm} \qquad (45\ a)$$

Practic se măsoară diversele valori ale FEM corespunzătoare unor valori variabile ale concentrației c_2, la concentrația c_1, constantă, iar apoi diferența $E - 0{,}118 \lg c_1/c_2$ se reprezintă grafic în funcție de $\sqrt{c_2}$. Prin extrapolare la $\sqrt{c_2} = 0$, se obține termenul $0{,}118 \lg f_{1,\pm}$, din care se calculează $f_{1,\pm}$. Graficul permite determinarea paralelă a f. de a. $f_{2,\pm}$ la orice concentrație c_2 (fig. 5).

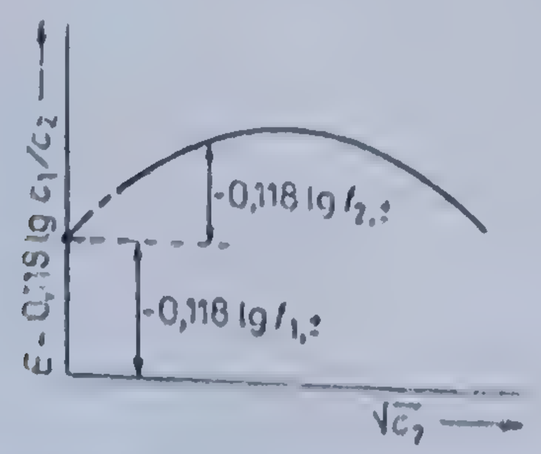


Fig. 5. Determinarea potențiometrică a factorului de activitate.

COEFICIENT DE DISTRIBUȚIE, mărime care reprezintă raportul dintre concentrațiile totale ale unei specii chimice în cele două faze ale unui sistem heterogen (lichid-lichid sau lichid-solid) ajuns la echilibru, fără a ține seama de formele chimice în care această specie se găsește în sistem. Dacă specia chimică este notată prin A, c. de d. se exprimă, în cazul unui sistem lichid-lichid, prin:

$$r_A = \frac{[A]_{\text{total în S}}}{[A]_{\text{total în W}}}, \qquad (1)$$

în care S și W reprezintă faza organică și respectiv faza apoasă a sistemului. Dacă sistemul este de tip lichid-solid, în care solidul este un schimbător de ioni, iar specia A este susceptibilă de reținere pe acest schimbător, r_A se exprimă prin:

$$r_A = \frac{[A]_{\text{total în r}}}{[A]_{\text{total în W}}}, \qquad (2)$$

în care r simbolizează rășina schimbătoare de ioni. Dacă specia A nu este implicată în reacții chimice cu alte specii prezente în una sau ambele faze ale sistemului, c. de d. devine egal cu constanta de repartiție (v. și *Constanta de repartiție*). Dacă, dimpotrivă, specia A este implicată în reacții chimice cu alte specii prezente în una sau ambele faze ale sistemului, c. de d. se exprimă prin:

$$r_A = \frac{[A]_s + \sum_{n=1}^{n=N}[AB_n]_s + \ldots + \sum_{n=1}^{n=N}[A_nX]_s}{[A]_w + \sum_{n=1}^{n=N}[AB_n]_w + \ldots + \sum_{n=1}^{n=N}[AX_n]_w} \qquad (3)$$

C. de d., r_A, depinde deci de concentrația speciilor B.....X, cu care A reacționează, și de stabilitatea în soluție a speciilor formate AB_n.....AX_n. Expresia generală (3) ia forme mult mai simple dacă numărul speciilor B.....X este mic și de asemenea cînd nu toate speciile formate AB_n.....AX_n pot exista în ambele faze ale sistemului. Astfel, de exemplu, dacă specia care se distribuie în sistem este de forma HA, avînd caracter acid, echilibrul de repartiție:

$$(HA)_w \rightleftarrows (HA)_s, \qquad (4)$$

este influențat de echilibrul cu transfer de protoni care se stabilește în faza apoasă:

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (5)$$

C. de d. se exprimă, în acest caz, prin:

$$r_{HA} = \frac{[HA]_s}{[HA]_w + [A^-]_w} = \frac{[HA]_s}{[HA]_w\left(1 + \frac{K_a}{[H_3O]}\right)} \qquad (6)$$

în care K_a este constanta de aciditate în soluție a speciei HA. Notînd cu R_{HA} constanta de repartiție a speciei HA între cele două faze ale sistemului ($R_{HA} = [HA]_s/[HA]_w$), expresia (6) devine:

$$r_{HA} = \frac{R_{HA}}{1 + 10^{pH - pK_a}} \qquad (7)$$

C. de d. r_{HA} este, în acest caz, funcție de pH-ul fazei apoase a sistemului. În mod asemănător, pentru o specie chimică susceptibilă de repartiție între două faze lichide, dar care are caracter de amfolit acid-bază:

$$\begin{aligned} HA + HOH &\rightleftarrows A^- + H_3O^+ \ (K_{a_2}) \\ HA + H_3O^+ &\rightleftarrows H_2A^+ + HOH \ (K_{a_1}) \end{aligned} \qquad (8)$$

jos:

$$(-)\ Ag/AgCl_{solid}/AgCl_{sat}/HCl/H_2,\quad Pt/Pt,H_2/HCl/AgCl_{sat}/AgCl_{solid}/Ag\ (+)$$
$$a_2 \qquad < \qquad a_1$$

transportul electrolitului poate fi suprimat. Dacă pilele ar funcționa izolat, în ele s-ar petrece reacția:

$$AgCl + \frac{1}{2} H_2 = (H^+ + Cl^+) + Ag \qquad (40)$$

Transformarea globală în sistemul rezultat prin asamblarea celor două pile constă în diluarea acidului clorhidric; pentru fiecare cantitate de electricitate de 1 faraday, un mol de HCl trece de la activitatea a_1 la a_2, fără a se înregistra transport de electrolit dintr-o parte în cealaltă. În partea dreaptă acidul clorhidric este consumat în urma reacției:

$$(Cl^- + H^+) + Ag = AgCl + \frac{1}{2} H_2 \qquad (41)$$

și este regenerat, prin reacția inversă, în cealaltă parte a sistemului. FEM individuale ale celor două pile componente E_1 și E_2, valorează:

$$E_1 = E^\circ + 0{,}059 \lg a_{1,Cl^-}\ a_{1,H^+} \qquad (42)$$

$$E_2 = -E^\circ + 0{,}059 \lg \frac{1}{a_{2,Cl^-}\ a_{2,H^+}}, \qquad (43)$$

deoarece activitățile fazelor solide sînt unitare, iar presiunea se alege astfel încît $a_{H_2}=1$ (practic $p_{H_2}=1$). Însumarea celor două FEM conduce la FEM a ansamblului:

$$E = E_1 + E_2 = 0{,}059 \lg \frac{a_1^2}{a_2^2}, \qquad (44)$$

întrucît acidul clorhidric este electrolit tare,

$$a_{1,Cl^-} = a_{1,H^+} = a_1 \text{ și } a_{2,Cl^-} = a_{2,H^+} = a_2.$$

Exprimînd activitatea prin produsul $f_\pm\ c$, se mai obține:

$$E = 0{,}118 \lg \frac{c_1}{c_2} + 0{,}118 \lg \frac{f_{1,\pm}}{f_{2,\pm}} \qquad (45)$$

După regruparea convenabilă a termenilor mai rezultă:

$$E - 0{,}118 \lg \frac{c_1}{c_2} = 0{,}118 \lg f_{1,\pm} - 0{,}118 \lg f_{2,\pm} \qquad (45\ a)$$

Practic se măsoară diversele valori ale FEM corespunzătoare unor valori variabile ale concentrației c_2, la concentrația c_1, constantă, iar apoi diferența $E - 0{,}118 \lg c_1/c_2$ se reprezintă grafic în funcție de $\sqrt{c_2}$. Prin extrapolare la $\sqrt{c_2} = 0$, se obține termenul $0{,}118 \lg f_{1,\pm}$, din care se calculează $f_{1,\pm}$. Graficul permite determinarea paralelă a f. de a. $f_{2,\pm}$ la orice concentrație c_2 (fig. 5).

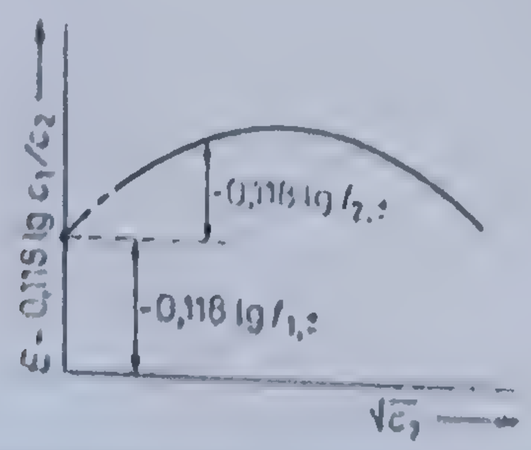


Fig. 5. Determinarea potențiometrică a factorului de activitate.

COEFICIENT DE DISTRIBUȚIE, *mărime care reprezintă raportul dintre concentrațiile totale ale unei specii chimice în cele două faze ale unui sistem heterogen (lichid-lichid sau lichid-solid) ajuns la echilibru, fără a ține seama de formele chimice în care această specie se găsește în sistem. Dacă specia chimică este notată prin* A, **c. de d.** *se exprimă, în cazul unui sistem lichid-lichid, prin:*

$$r_A = \frac{[A]_{\text{total în S}}}{[A]_{\text{total în W}}}, \qquad (1)$$

în care S și W reprezintă faza organică și respectiv faza apoasă a sistemului. Dacă sistemul este de tip lichid-solid, în care solidul este un schimbător de ioni, iar specia A este susceptibilă de reținere pe acest schimbător, r_A se exprimă prin:

$$r_A = \frac{[A]_{\text{total în r}}}{[A]_{\text{total în W}}}, \qquad (2)$$

în care r simbolizează rășina schimbătoare de ioni. Dacă specia A nu este implicată în reacții chimice cu alte specii prezente în una sau ambele faze ale sistemului, **c. de d.** devine egal cu constanta de repartiție (v. și *Constanta de repartiție*). Dacă, dimpotrivă, specia A este implicată în reacții chimice cu alte specii prezente în una sau ambele faze ale sistemului, **c. de d.** se exprimă prin:

$$r_A = \frac{[A]_s + \sum_{n=1}^{n=N} [AB_n]_s + \ldots + \sum_{n=1}^{n=N} [A_nX]_s}{[A]_w + \sum_{n=1}^{n=N} [AB_n]_w + \ldots + \sum_{n=1}^{n=N} [AX_n]_w} \qquad (3)$$

C. de d., r_A, depinde deci de concentrația speciilor B.....X, cu care A reacționează, și de stabilitatea în soluție a speciilor formate AB_n.....AX_n. Expresia generală (3) ia forme mult mai simple dacă numărul speciilor B.....X este mic și de asemenea cînd nu toate speciile formate AB_n.....AX_n pot exista în ambele faze ale sistemului. Astfel, de exemplu, dacă specia care se distribuie în sistem este de forma HA, avînd caracter acid, echilibrul de repartiție:

$$(HA)_w \rightleftarrows (HA)_S, \qquad (4)$$

este influențat de echilibrul cu transfer de protoni care se stabilește în faza apoasă:

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (5)$$

C. de d. se exprimă, în acest caz, prin:

$$r_{HA} = \frac{[HA]_s}{[HA]_w + [A^-]_w} = \frac{[HA]_s}{[HA]_w \left(1 + \frac{K_a}{[H_3O]}\right)} \qquad (6)$$

în care K_a este constanta de aciditate în soluție a speciei HA. Notînd cu R_{HA} constanta de repartiție a speciei HA între cele două faze ale sistemului ($R_{HA} = [HA]_s/[HA]_w$), expresia (6) devine:

$$r_{HA} = \frac{R_{HA}}{1 + 10^{pH - pK_a}} \qquad (7)$$

C. de d. r_{HA} este, în acest caz, funcție de *p*H-ul fazei apoase a sistemului. În mod asemănător, pentru o specie chimică susceptibilă de repartiție între două faze lichide, dar care are caracter de ampolit acid-bază:

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \ (K_{a_2}) \qquad (8)$$
$$HA + H_3O^+ \rightleftarrows H_2A^+ + HOH \ (K_{a_1})$$

C. de d. are forma :

$$r_{HA} = \frac{R_{HA}}{1 + 10^{pK_{a_2} - p} + 10^{pH - pK_{a_1}}} \qquad (9)$$

Alura variației lui r_{HA} în funcție de *p*H-ul fazei apoase a sistemului este arătată în figura 1. Pe o astfel de curbă se pot deduce condițiile experimentale de optimizare a proceselor de extracție cu solvenți a speciilor chimice cu caracter amfolit acid-bază. C. de d. reprezintă o mărime de mare utilitate și în sistemele lichid-lichid de extracție a combinațiilor complexe. Astfel, dacă o specie cationică formează cu un ligand anionic A o serie de complecși de tip BA_n, în funcție de sarcinile lui B și A, unul din complecși (notat cu BA_c) va fi neîncărcat și deci extractibil în solvenți organici.

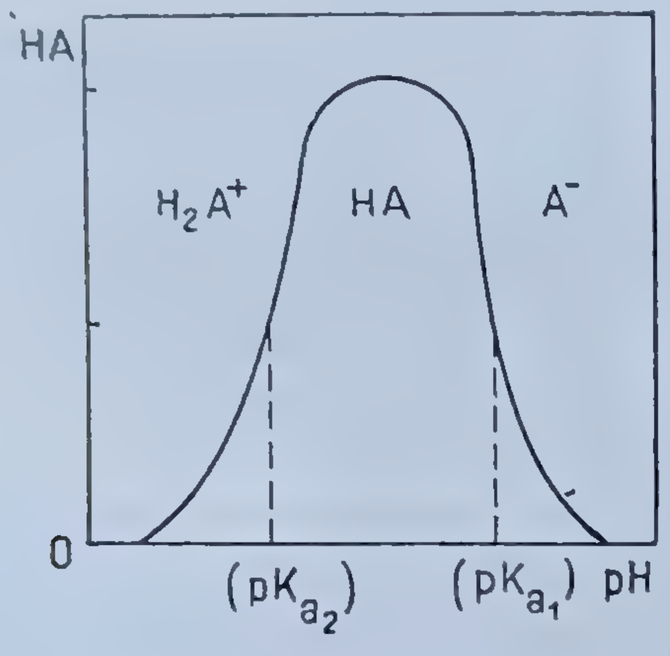


Fig. 1. Variația c. de d., r_{HA}, în funcție de *p*H-ul fazei apoase pentru o specie chimică HA cu caracter de amfolit acid-bază.

Notînd cu R_C, constanta de repartiție a complexului extractabil BA_c și cu β_n, constantele de stabilitate ale complecșilor de tip BA_n în faza apoasă ,c. de d. al speciei cationice (r_B), va fi :

$$r_B = \frac{R_c \cdot \beta_c \cdot [A]_W^c}{\sum_{n=0}^{n=N} \beta_n \cdot [A]_W^n} \qquad (10)$$

r_B este deci funcție de concentrația liganduluí A în faza apoasă iar expresia (11) permite calculul concentrației [A] care conduce la valoarea maximă a lui r_B și deci la un randament maxim de extracție a speciei B din apă în solventul organic al sistemului. Curba $r_B = \varphi(A)$ sau $\lg r_B = \varphi'(\lg[A])$ reprezintă curba de extracție a speciei B în prezența liganduluí A. În cazul sistemelor heterogene lichid-solid (solid=schimbător de ioni), dacă în faza apoasă o specie cationică B formează cu un ligand anionic A o serie de complecși BA_n, expresia c. de d., r_B, iar formele :

a) pentru un schimbător de cationi.:

$$r_B = \frac{\sum_{n=0}^{n=c-1} [BA_n]_r}{\sum_{n=0}^{n=N} [BA_n]_W} = \frac{\sum_{n=0}^{n=N} R_n \cdot \beta_n \cdot [A]_W^n}{\sum_{n=0}^{n=N} \beta_n \cdot [A]_W^n}; \qquad (11)$$

b) pentru un schimbător de anioni :

$$r_B = \frac{\sum_{n=c+1}^{n=N} [BA_n]_r}{\sum_{n=0}^{n=N} [BA_n]_W} = \frac{\sum_{n=c+1}^{n=N} R_n \cdot \beta_n \cdot [A]_W^n}{\sum_{n=0}^{n=N} \beta_n \cdot [A]_W^n} \qquad (12)$$

în care R_n reprezintă constantele de repartiție a complecșilor de tip BA_n susceptibili de reținere pe schimbătorul de cationi (de la $n = 0$ la $n = c - 1$) sau pe schimbătorul de anioni (de la $n = c + 1$ la $n = N$), BA_c fiind complexul neîncărcat. Și în aceste cazuri r_B este dependent de concentrația liganduluí A și deci expresiile (11) și (12) sînt utile pentru optimizarea proceselor de schimb ionic. C. de d. reprezintă deci o mărime de primă utilitate în optimizarea proceselor de separare prin extracție cu solvenți sau prin schimb ionic, atît la nivel de laborator (metode analitice), cît și la nivel industrial.
V. și Constanta de repartiție

Bibl..: Rossotti, J. C., Rossotti, H., *The Determination of Stability Coustants*, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1961 ; Tremillon, B., *Les separations par résines echangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1965 ; Charot, G., *Cours de Chimie Analytique Générale*, Masson, Paris, 1978 ; Luca, C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică București, 1984.

COEFICIENT DE ETALARE, măsură a etalării (întinderii) unui lichid la suprafața altui lichid nemiscibil. **C. de e.** este corelat cu travaliul de adeziune a două lichide nemiscibile și cu travaliul de coeziune ce caracterizează un lichid dat. *Travaliul de adeziune* W_a reprezintă lucrul necesar pentru a separa unitatea de arie a interfeței dintre două lichide nemiscibile — denumite generic în ceea ce urmează apă (A) și ulei (U) (fig. 1), în scopul formării a două interfețe separate : lichid (A), vapori (V), respectiv UV. Rezultă (Dupré) :

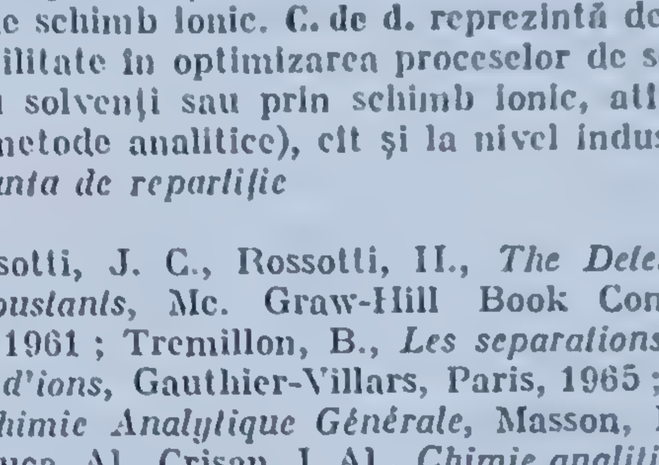


Fig. 1.

$$W_a = \sigma_{final} - \sigma_{initial} = \sigma_{AV} + \sigma_{UV} - \sigma_{UA} \qquad (1)$$

unde σ sînt tensiunile superficiale, respectiv energiile libere ale unității de arie interfacială. Presupunînd o coloană similară celei reprezentate în figura 1, dar constituită dintr-un singur lichid (de exemplu U) lucrul necesar pentru formarea a două interfețe lichid-gaz, UV, prin „tăierea" coloanei de secțiune unitară va fi :

$$W_c = 2\sigma_{UV}, \qquad (2)$$

W_c numindu-se *travaliu de coeziune*. Se imaginează o picătură de ulei (U) plasată în poziție de echilibru la suprafața apei (fig. 2); pe figură se reprezintă relația geometrică dintre tensiunile interfaciale implicate, φ fiind unghiurile de contact.

Prin proiecția forțelor pe orizontală, rezultă:

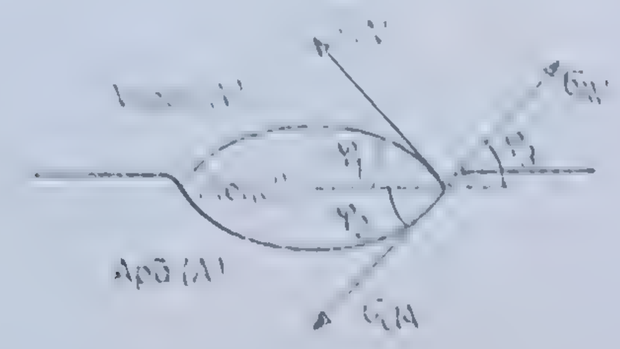


Fig. 2

$$\sigma_{AV}\cos\varphi_3 = \sigma_{UV}\cos\varphi_1 + \sigma_{UA}\cos\varphi_2. \quad (3)$$

Dacă etalarea picăturii de ulei sub formă de film se produce la suprafața apei unghiurile φ_1, φ_2 și φ_3 tind către valoarea zero, și:

$$\sigma_{AV} > \sigma_{UV} + \sigma_{UA}. \quad (4)$$

C. de e. este definit de expresia (Harkins):

$$S = \sigma_{AV} - (\sigma_{UV} + \sigma_{UA}). \quad (5)$$

Valorile pozitive ale c. de e. indică etalarea picăturii din figura 2 sub formă de film, pe cînd cele negative persistența picăturii (lentilei). Etalarea cu formarea unui film subțire poate fi pusă în evidență prin apariția culorilor de interferență; ulterior are loc distribuirea uniformă pe suprafață sub forma unui film „duplex". Filmul „duplex" este suficient de gros pentru a avea 2 interfețe independente, respectiv lichid-film și film-aer și posedă tensiuni superficiale caracteristice. Etalarea este. de asemenea posibilă sub forma unui film monomolecular. Este necesar să se facă o distincție între c. de e. inițial și final. În valoarea c. de e. inițial nu se ia în considerare solubilitatea reciprocă a celor două lichide nemiscibile. În c. de e. final se ține cont de saturarea mutuală a lichidelor în chestiune. De exemplu la etalarea benzenului la suprafața apei:

$$S_{init} = 72{,}8 - (28{,}9 + 35{,}0) = +\,8{,}9\ \text{mN/m}$$

dar după ce benzenul și apa devin saturate reciproc tensiunea superficială σ_{AV} se reduce la 62,4 mN/m și σ_{UV} la 28,8 mN/m, astfel încît:

$$S_{fin} = 62{,}4 - (28{,}8 + 35{,}0) = -\,1{,}4\ \text{mN/m}.$$

Starea finală a interfeței devine nefavorabilă pentru etalarea benzenului la suprafața apei; etalarea inițială este stopată și filmul se „retrage", reformîndu-se lentile plate de benzen. Faptul că etalarea este spontană la valori pozitive ale c. de e. rezultă din rațiuni termodinamice. Presupunînd că secțiunea picăturii în planul apă-vapori al interfeței (fig. 2) crește cu dA, variația de energie liberă dF este pentru valori suficient de mici ale unghiurilor de contact φ:

$$dF = (\sigma_{UV} + \sigma_{UA})dA - \sigma_{AV}dA. \quad (6)$$

Astfel, $dF < 0$ pentru c. de e. > 0, ceea ce este de așteptat la un proces spontan. Comparînd ecuațiile (1), (2) și (5) rezultă:

$$S = W_a - W_c \quad (7)$$

respectiv etalarea picăturii de ulei are loc cînd adeziunea uleiului la apă este mai pronunțată decît coeziunea uleiului însuși. Prin analogie cu ecuația (1), se poate defini lucrul de adeziune dintre un solid (S) și o fază lichidă (L):

$$W^0_{SL} = \sigma^0_S + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \quad (8)$$

Presupunînd o picătură de lichid plasată pe o suprafață solidă (fig. 3), echilibrul forțelor de tensiune superficială conduce la ecuația (Young):

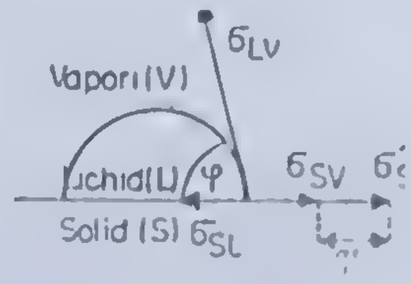


Fig. 3

$$\sigma_{LV}\cos\varphi = \sigma_S - \sigma_{SL}. \quad (9)$$

Rezultă pentru travaliul de adeziune, introducînd (9) în (8):

$$W^0_{SL} = \sigma_{LV}(1 + \cos\varphi) \quad (10)$$

W^0_{SL} putînd fi calculat din mărimi accesibile măsurătorilor directe: tensiunea superficială σ_{LV} și unghiul de contact φ. Ecuația (10) este valabilă pentru condiții de echilibru, ceea ce denotă că: a) lichidul L este saturat cu solidul S, fapt care în general conduce la o scădere a tensiunii superficiale a lichidului; b) vaporii V sînt în echilibru cu solidul, ceea ce poate provoca adsorbția vaporilor pe solid și drept urmare:

$$\sigma_{SV} = \sigma^0_S - \pi \quad (11)$$

unde π este presiunea superficială a filmului adsorbit. Din ecuațiile (8) și (11) rezultă:

$$W_{SL} = \sigma_{SV} + \pi + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (12)$$

și de asemenea:

$$W_{SL} = \sigma_{LV}(1 + \cos\varphi) + \pi \quad (13)$$

Prin analogie cu cele discutate în cazul etalării lichid-lichid, se poate defini, de asemenea, un c. de e. inițial și unul final în cazul etalării lichidelor la suprafața solidelor. S-a sugerat (Davies, Rideal) că viteza de etalare este proporțională cu S (c. de e.) și invers proporțională cu viscozitatea substratului lichid; în procesul de etalare intervine efectul Marangoni.

Bibl.: Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Aveyard, R., Haydon, D. A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, University Press, Cambridge, 1973; Hiernenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1977; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980 (ed. a 3-a); Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, J. Wiley, New York, 1981.

COEFICIENT DE FREGARE, măsură a rezistenței mediului în care se mișcă o particulă. Mișcarea particulelor coloidale (sau a moleculelor) într-un cîmp de forțe (gravitațional, centrifugal etc.) este rezultatul interacțiunii reciproce a două tipuri de forțe: forța motoare (de exemplu cea gravitațională) și forța de rezistență vîscoasă a mediului în care se mișcă particulele. În condiții de staționaritate și pentru viteze mici, forța de rezistență F este proporțională cu viteza v:

$$F = fv \quad (1)$$

unde constanta de proporționalitate f se numește *coeficient de frecare*. În cazul deplasării unei sfere într-un mediu viscos G. G. Stokes (1850) a dedus, prin integrarea ecuațiilor hidrodinamicii, următoarea relație pentru c. de f.:

$$f = 6\pi\mu r \quad (2)$$

Prin proiecţia forţelor pe orizontală, rezultă:

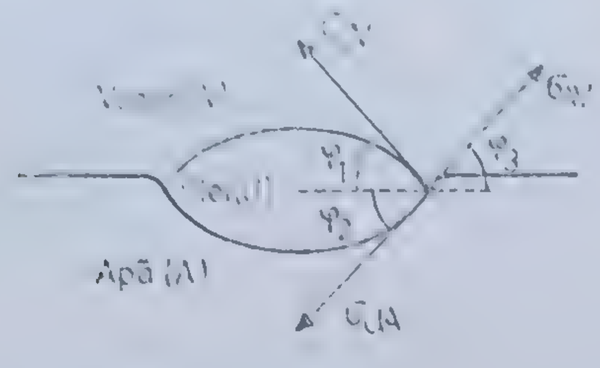


Fig. 2

$$\sigma_{AV}\cos\varphi_3 = \sigma_{UV}\cos\varphi_1 + \sigma_{UA}\cos\varphi_2. \quad (3)$$

Dacă etalarea picăturii de ulei sub formă de film se produce la suprafaţa apei unghiurile φ_1, φ_2 şi φ_3 tind către valoarea zero, şi:

$$\sigma_{AV} > \sigma_{UV} + \sigma_{UA}. \quad (4)$$

C. de e. este definit de expresia (Harkins):

$$S = \sigma_{AV} - (\sigma_{UV} + \sigma_{UA}). \quad (5)$$

Valorile pozitive ale **c. de e.** indică etalarea picăturii din figura 2 sub formă de film, pe cînd cele negative persistenţa picăturii (lentilei). Etalarea cu formarea unui film subţire poate fi pusă în evidenţă prin apariţia culorilor de interferenţă; ulterior are loc distribuirea uniformă pe suprafaţă sub forma unui film „duplex". Filmul „duplex" este suficient de gros pentru a avea 2 interfeţe independente, respectiv lichid-film şi film-aer şi posedă tensiuni superficiale caracteristice. Etalarea este. de asemenea posibilă sub forma unui film monomolecular. Este necesar să se facă o distincţie între **c. de e.** iniţial şi final. În valoarea **c. de e.** iniţial nu se ia în considerare solubilitatea reciprocă a celor două lichide nemiscibile. În **c. de e.** final se ţine cont de saturarea mutuală a lichidelor în chestiune. De exemplu la etalarea benzenului la suprafaţa apei:

$$S_{\text{iniţ}} = 72{,}8 - (28{,}9 + 35{,}0) = +\,8{,}9\ \text{mN/m}$$

dar după ce benzenul şi apa devin saturate reciproc tensiunea superficială σ_{AV} se reduce la 62,4 mN/m şi σ_{UV} la 28,8 mN/m, astfel incit:

$$S_{\text{fin}} = 62{,}4 - (28{,}8 + 35{,}0) = -\,1{,}4\ \text{mN/m}.$$

Starea finală a interfeţei devine nefavorabilă pentru etalarea benzenului la suprafaţa apei; etalarea iniţială este stopată şi filmul se „retrage", reformîndu-se lentile plate de benzen. Faptul că etalarea este spontană la valori pozitive ale **c. de e.** rezultă din raţiuni termodinamice. Presupunînd că secţiunea picăturii în planul apă-vapori al interfeţei (fig. 2) creşte cu dA, variaţia de energie liberă dF este pentru valori suficient de mici ale unghiurilor de contact φ:

$$dF = (\sigma_{UV} + \sigma_{UA})dA - \sigma_{AV}dA. \quad (6)$$

Astfel, $dF < 0$ pentru **c. de e.** > 0, ceea ce este de aşteptat la un proces spontan. Comparînd ecuaţiile (1), (2) şi (5) rezultă:

$$S = W_a - W_c \quad (7)$$

respectiv etalarea picăturii de ulei are loc cînd adeziunea uleiului la apă este mai pronunţată decît coeziunea uleiului însuşi. Prin analogie cu ecuaţia (1), se poate defini lucrul de adeziune dintre un solid (S) şi o fază lichidă (L):

$$W^0_{SL} = \sigma^0_S + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \quad (8)$$

Presupunînd o picătură de lichid plasată pe o suprafaţă solidă (fig. 3), echilibrul forţelor de tensiune superficială conduce la ecuaţia (Young):

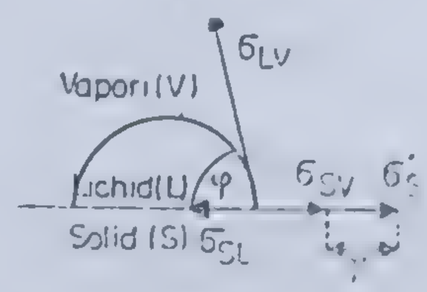


Fig. 3

$$\sigma_{LV}\cos\varphi = \sigma_S - \sigma_{SL}. \quad (9)$$

Rezultă pentru travaliul de adeziune, introducînd (9) în (8):

$$W^0_{SL} = \sigma_{LV}(1 + \cos\varphi) \quad (10)$$

W^0_{SL} putînd fi calculat din mărimi accesibile măsurătorilor directe: tensiunea superficială σ_{LV} şi unghiul de contact φ. Ecuaţia (10) este valabilă pentru condiţii de echilibru, ceea ce denotă că: a) lichidul L este saturat cu solidul S, fapt care în general conduce la o scădere a tensiunii superficiale a lichidului; b) vaporii V sînt în echilibru cu solidul, ceea ce poate provoca adsorbţia vaporilor pe solid şi drept urmare:

$$\sigma_{SV} = \sigma^0_S - \pi \quad (11)$$

unde π este presiunea superficială a filmului adsorbit. Din ecuaţiile (8) şi (11) rezultă:

$$W_{SL} = \sigma_{SV} + \pi + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (12)$$

şi de asemenea:

$$W_{SL} = \sigma_{LV}(1 + \cos\varphi) + \pi \quad (13)$$

Prin analogie cu cele discutate în cazul etalării lichid-lichid, se poate defini, de asemenea, un **c. de e.** iniţial şi unul final în cazul etalării lichidelor la suprafaţa solidelor. S-a sugerat (Davies, Rideal) că viteza de etalare este proporţională cu S (**c. de e.**) şi invers proporţională cu viscozitatea substratului lichid; în procesul de etalare intervine efectul Marangoni.

Bibl.: Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969; Aveyard, R., Haydon, D. A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, University Press, Cambridge, 1973; Hiernenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1977; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980 (ed. a 3-a); Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., *Chemistry of Interfaces*, J. Wiley, New York, 1981.

COEFICIENT DE FRECARE, măsură a rezistenţei mediului în care se mişcă o particulă. Mişcarea particulelor coloidale (sau a moleculelor) într-un cîmp de forţe (gravitaţional, centrifugal etc.) este rezultatul interacţiunii reciproce a două tipuri de forţe: forţa motoare (de exemplu cea gravitaţională) şi forţa de rezistenţă vîscoasă a mediului în care se mişcă particulele. În condiţii de staţionaritate şi pentru viteze mici, forţa de rezistenţă F este proporţională cu viteza v:

$$F = fv \quad (1)$$

unde constanta de proporţionalitate f se numeşte *coeficient de frecare*. În cazul deplasării unei sfere într-un mediu vîscos G. G. Stokes (1850) a dedus, prin integrarea ecuaţiilor hidrodinamicii, următoarea relaţie pentru **c. de f.**:

$$f = 6\pi\mu r \quad (2)$$

r fiind raza sferei, μ — coeficientul de viscozitate al mediului și π numărul natural. Drept exemplu, prin egalarea forței gravitaționale ce acționează asupra unei particule cu forța de rezistență dată de ecuațiile (1) și (2) se obține viteza de sedimentare. **C. de f.** poate fi corelat, de asemenea, cu coeficientul de difuziune D (v. și *Difuziunea*), conform expresiei:

$$D = \frac{kT}{f} \qquad (3)$$

unde k este constanta lui Boltzmann și T — temperatura absolută. La particule asimetrice, **c. de f.** va depinde de orientarea lor; pentru particule de volum egal, **c. de f.** crește în genere odată cu asimetria. Aceasta se explică prin faptul că, deși rezistența lichidului scade cînd particula este orientată în direcția curgerii, rezistența crește mai încet în cazul orientării inverse; în final, în medie, se produce o creștere a rezistenței. **C. de f.** crește, de asemenea, datorită solvatării particulelor (a hidratării lor în cazul mediului apos). O particulă de volum dat constituită dintr-un material „uscat" are coeficientul de frecare minim $f_0 = 6\pi\mu r$, cînd se află sub forma unei sfere nesolvatate într-un anumit lichid. *Raportul de frecare* f/f_0 reprezintă raportul dintre coeficientul de frecare real și cel al sferei echivalente nehidratate (nesolvatate), constituind prin urmare o măsură atît a asimetriei, cît și a solvatării particulei. În figura 1 se reprezintă (după Oncley, 1943)

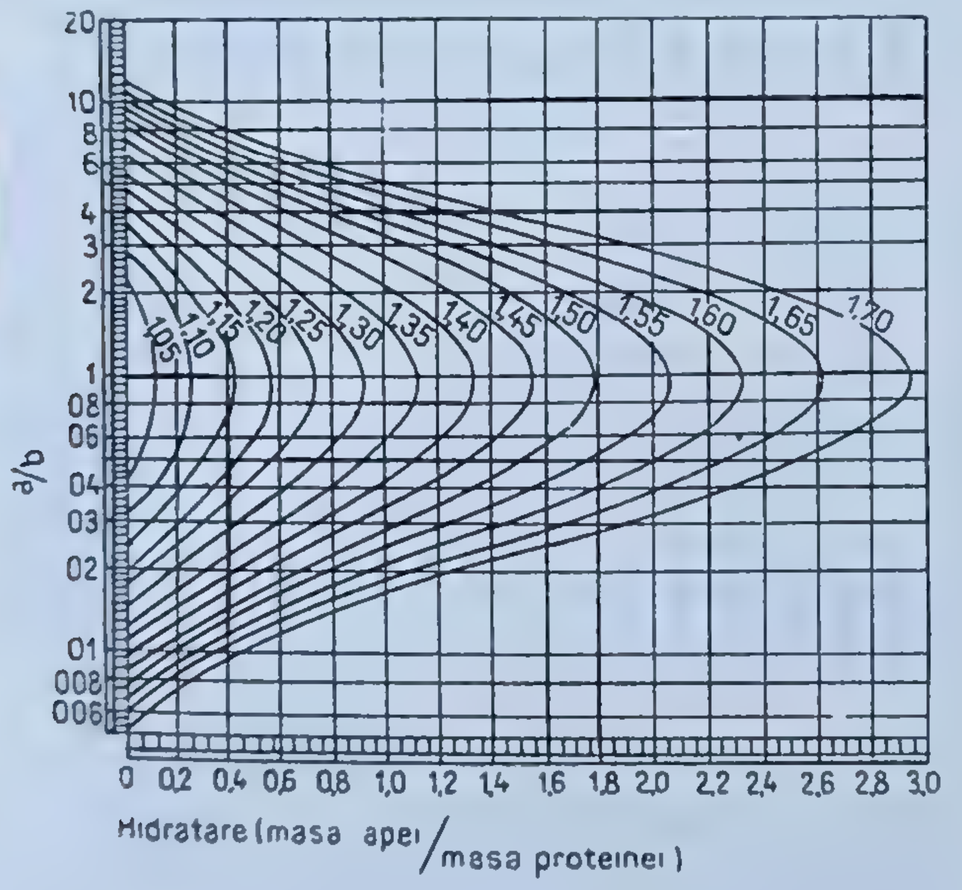


Fig. 1

raportul de frecare pentru elipsoizi de revoluție cu diferite grade de asimetrie și solvatare pe cazul unor proteine dizolvate-dispersate în apă. Este de menționat că F. Perrin (1936) a dedus expresii pentru raportul f/f_0 în funcție de raportul dintre semiaxa ecuatorială și cea de revoluție, b/a, în cazul elipsoizilor de rotație. Se obțin următoarele expresii:
— pentru $b/a < 1$, elipsoizi alungiți:

$$\frac{f}{f_0} = \frac{\left[1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2\right]^{1/2}}{\frac{b}{a}^{2/3} \ln \frac{1 + [1 - (b/a)^2]^{1/2}}{b/a}}, \qquad (4)$$

— la valori $b/a > 1$, elipsoizi „turtiți":

$$\frac{f}{f_0} = \frac{\left[\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1\right]^{1/2}}{\left(\frac{b}{a}\right)^{2/3} \operatorname{tg}^{-1}\left[\left(\frac{b}{a}\right)^2 - 1\right]^{1/2}}. \qquad (5)$$

Bibl.: Schlichting, H., *Boundary Layer Theory*, Mc Graw-Hill, New York, 1960; Hiemenz, P. C., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1977; Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 1980

COEFICIENT DE FUGACITATE $(\gamma_P)_i$, factor corectiv al compoziției, aplicat presiunii parțiale a fiecărui component dintr-un amestec real. Presiunea parțială corectată reprezintă mărimea intensivă, fugacitatea. Astfel, de exemplu, pentru un gaz i, dintr-un amestec ideal, $(\gamma_P)_i$ reprezintă factorul de proporționalitate în ecuația de definire a fugacității, f_i:

$$f_i = (\gamma_P)_i P_i \qquad (1)$$

Dacă se corectează însă o fracție molară a aceluiași component, se definește activitatea sa termodinamică:

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad (2)$$

și deci:

$$(\gamma_P)_i = \frac{f_i}{P_i}; \qquad \frac{a_i}{x_i} = \gamma_i \qquad (3)$$

În general, la presiuni joase, gazele au comportare perfectă, iar fugacitatea devine egală cu presiunea gazului:

$$\lim_{P \to 0} f = P \quad \text{sau} \quad \lim_{P \to 0} (\gamma_P)_i = 1$$

Introducerea noțiunii de fugacitate, precum și a celei de coeficient de fugacitate permite redarea formal simplificată a mărimilor termodinamice ale unui component dintr-un sistem real, precum și definirea riguroasă a stării standard a unui gaz ca starea caracterizată de fugacitatea egală cu unitatea, la o temperatură stabilită (fig. 1), spre deosebire de cazul fazelor condensate (lichide și solide), la care starea standard este luată la presiunea unitate. Pentru un gaz perfect la presiuni mici, fugacitatea este egală cu presiunea, astfel că noțiunea de fugacitate nu are sens, iar standardul se definește la presiunea egală cu unitatea. Figura relevă

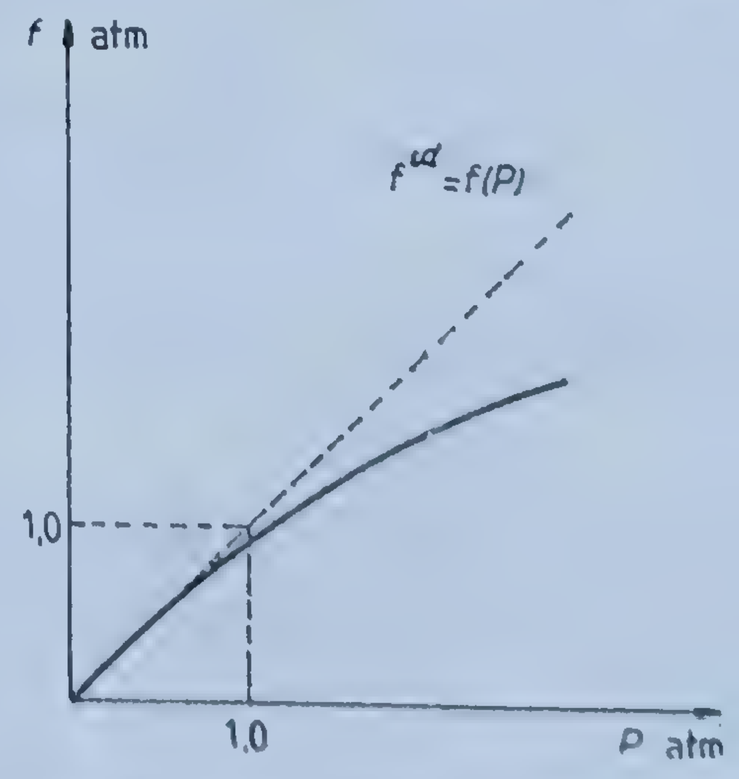


Fig. 1. Caracterizarea stării standard a unui gaz.

această situație prin diferențele dintre dreapta specifică gazului ideal și curba reprezentativă $f = f(P)$ pentru gazul real. Diferențele se accentuează prin creșterea presiunii. Starea standard a gazului corespunde unei presiuni suficient de joase ca diferența dintre curba gazului real și a celui perfect să cadă sub limita erorilor experimentale ($f = P = 1$). Ecuația potențialului chimic al unui gaz ideal, i, are forma simplă:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i$$

sau, în funcție de presiunea parțială a gazului din amestec:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i$$

Pentru un gaz real, potențialul chimic se scrie și în funcție de coeficientul de fugacitate, astfel:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P + RT \ln x_i + RT \ln(\gamma_P)_i \qquad (4)$$

Cum $Px_i = P_i$, rezultă:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i(\gamma_P)_i \qquad (5)$$

Avînd în vedere formularea atribuită fugacității (1), potențialul chimic ia forma:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln f_i \qquad (6)$$

O cuplare diferită a termenilor ecuației (4) conduce la expresia:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i \qquad (7)$$

Ecuațiile (6) și (7) pentru potențialul chimic al unui gaz real sînt formal identice cu ecuația potențialului chimic al gazului ideal, deosebirea dintre ele constînd în modul de exprimare al concentrației componentului considerat. Din ecuația (6), împărțită la T și derivată în raport cu temperatura, rezultă:

$$-\frac{\bar{H}_i}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i^*}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P \qquad (8)$$

sau

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \frac{\bar{H}_i^* - \bar{H}_i}{RT^2} \qquad (8\,a)$$

Variația fugacității unui gaz dintr-un amestec cu temperatura este redată de variația conținutului caloric la expansiunea izotermă a gazului de la o presiune P, în vid. Diferența $(\bar{H}_i^* - \bar{H}_i)$ este denumită de unii autori căldură ideală de vaporizare. Variația sa cu presiunea este echivalentă cu produsul dintre coeficientul Joule-Thomson și capacitatea calorică la presiune constantă:

$$\frac{\partial}{\partial P}(\bar{H}_i^* - \bar{H}_i)_T = \mu C_P \qquad (9)$$

$$f_T = f_T(P)$$

Variația fugacității unui component dintr-un sistem cu presiunea se obține din ecuația (6) derivată în raport cu acest parametru:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i}{RT} \qquad (10)$$

În cazul unui gaz real singular este valabilă ecuația:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \qquad (11)$$

Considerînd ecuația

$$\left[\frac{\partial \ln (f/P)}{\partial P}\right]_T = \left[\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right]_T = -\frac{1}{P} \qquad (12)$$

sau conform relației (11):

$$\left[\frac{\partial \ln (f/P)}{\partial P}\right]_T = \frac{V}{RT} - \frac{1}{P}, \qquad (13)$$

se constată anularea expresiei în cazul unui gaz cu comportare perfectă. Pentru un gaz real, ecuația se poate prelucra în raport cu diferite ecuații de stare specifice sistemelor. Prin integrarea ecuației (13), între presiunea gazului ideal și o presiune dată pentru gazul real se obține:

$$\ln \frac{f}{P} - \ln \left(\frac{f}{P}\right)^{id} = \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right)^{id} dP \qquad (14)$$

dar

$$f^{id} = P^{id}, \text{ astfel că:}$$

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right)^{id} dP \qquad (14\,a)$$

Frecvent se adoptă metode grafice simple pentru obținerea fugacității din ecuația (14a). Metodele grafice se bazează pe posibilități directe de corelare grafică a parametrilor de stare. De exemplu, ecuația (14a) se reia în forma:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP, \qquad (15)$$

iar ecuația gazelor perfecte se adaptează printr-un corectiv α sistemelor reale.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \alpha \qquad (16)$$

Din ultimele două ecuații rezultă expresia coeficientului de fugacitate, γ_P

$$\ln \gamma_P = \int_0^P \frac{\alpha}{P} dP \qquad (17)$$

Integrala ecuației (17) se rezolvă grafic. Dacă se aplică metoda grafică direct ecuației (15), ordonata reprezentării este $\left(V - \frac{RT}{P}\right)$, iar pe abscisa sa este înscris parametrul presiune. Se obține astfel prin evaluarea suprafeței descrise de curba reprezentativă între limitele date ale presiunilor, valoarea integralei:

$$RT \ln \gamma_P = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \qquad (18)$$

O altă variantă a metodei grafice prevede reprezentarea expresiei $\left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right)$ în funcție de presiune, ca în figura 2.

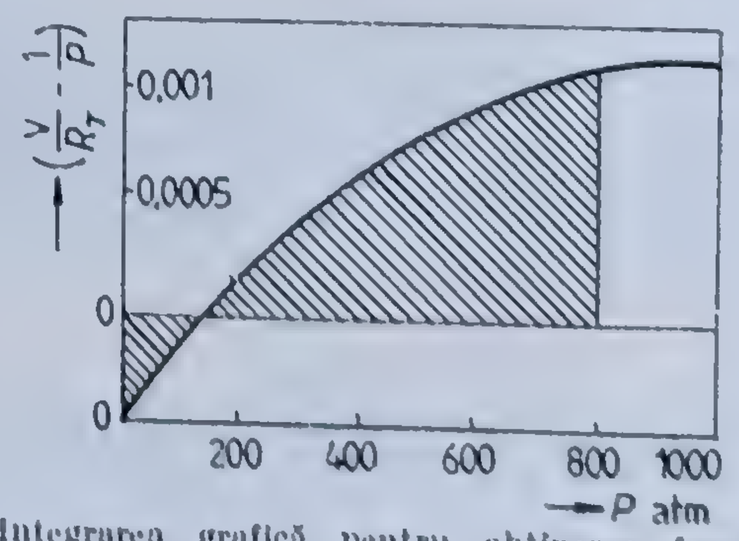


Fig. 2. Integrarea grafică pentru obținerea fugacității azotului.

în cazul azotului, la 0°C, dependența figurală conduce la o suprafață negativă în domeniul presiunilor mici și moderate. La presiuni mari semnul ariei se schimbă. Coeficienții de fugicitate calculați după datele existente cresc de la valoarea 0,9995, corespunzătoare presiunii de o atmosferă, la o valoare egală cu 1,839, la 1 000 de atm. Creșterea coeficientului de fugacitate cu presiunea se accentuează la presiuni mari, așa cum se vede din tabelul 1, pentru azot, la 273,16K.

Tabelul 1

P (atm)	1	10	50	100	150	200	300	400	600	800	1000
$\frac{f}{P}$	0,9995	0,9956	0,9812	0,9703	0,9672	0,9721	1,0045	1,0620	1,239	1,495	1,839

Dacă se ia în considerație (6), prelucrarea condiției de echilibru conduce la definirea constantei de fugacitate, K_f:

$$\Delta\mu^* + RT(\Sigma\nu_i' \ln f_i' - \Sigma\nu_i \ln f_i) = 0 \qquad (19)$$

$$\frac{f_1'^{\nu_1'} \cdot f_2'^{\nu_2'} \cdots f_i'^{\nu_i'}}{f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \cdots f_i^{\nu_i}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^*}{RT}\right) = K_f \qquad (20)$$

În acord cu definiția fugacității, constanta de fugacitate se poate scinda în constanta dependentă de presiuni parțiale, K_p, și constanta redată în funcție de coeficienții de fugacitate, $K\gamma_p$:

$$K_f = \frac{\prod_i P_i'^{\nu_i'}}{\prod_i P_i^{\nu_i}} \cdot \frac{\prod_i (\gamma_P')_i^{\nu_i'}}{\prod_i (\gamma_P)_i^{\nu_i}}$$

sau, mai scurt:

$$K_f = K_P \cdot K\gamma_P. \qquad (21)$$

Pentru două stări diferite, A și B, ale unui gaz real, dependența dintre energiile lor libere, G_A și G_B, și fugacitățile corespunzătoare este:

$$G_B - G_A = RT \ln \frac{f_B}{f_A} \qquad (22)$$

Dacă se substituie starea A cu o stare standard caracterizată prin potențialul G° și fugacitatea unitate, se obține o relație simplă între fugacitatea unui gaz și abaterea energiei sale libere de la energia liberă standard:

$$G - G^\circ = RT \ln f. \qquad (23)$$

Se poate astfel calcula energia liberă Gibbs din date de fugacitate sau, după caz, fugacități din valori ale energiilor libere.

Bibl.: Sage, B. H., Lacey, W. N., *Thermodynamic Properties of the Lighter Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen*, Am. Petroleum Inst. New-York, 1950

COEFICIENT DE SIMETRIE (v. și *Coeficient de transfer*), parametru ce apare în ecuația lui Butler-Volmer pentru transferul monoelectronic, simbolizat cu litera β: $i = i_0[\exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - \exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT)]$ (v. *Cinetică de electrod*). Într-o primă aproximație, β, având valoarea cuprinsă între 0 și 1, se poate exprima prin raportul dintre distanța ce separă starea inițială de starea activată (de-a lungul coordonatei de reacție) și distanța ce separă starea inițială și finală (de-a lungul coordonatei de reacție). Concluzia ce se desprinde din această primă abordare este că asupra reacției își exercită influența numai o parte $\beta\Delta\Phi$ din diferența de potențial $\Delta\Phi(=\Delta\Phi_e + \eta)$ existentă de-a curmezișul stratului dublu; $\Delta\Phi_e$ reprezintă valoarea de echilibru (v. *Cinetică de electrod*). Într-o a doua aproximație, se arată că valoarea lui β depinde de pantele relative ale curbelor Morse (energie potențială-distanță) liniarizate. Conform acestei abordări, β se definește prin raportul dintre variația $\Delta E^\neq$ a energiei de activare și variația $\mathcal{F}\eta$ a energiei electrice ($\beta = \Delta E^\neq/\mathcal{F}\eta$). Dacă valoarea de echilibru $E_0^\neq$ a energiei de activare este mare (ceea ce echivalează cu o densitate de curent de schimb i_0 mică (v. *Densitate de curent de schimb*), β nu se modifică semnificativ cu supratensiunea. Dimpotrivă, la reacțiile de transfer de sarcină caracterizate prin supratensiune mică și deci i_0 mare, factorul de simetrie este dependent de supratensiune într-un larg domeniu de potențial. În tabelul 1 sînt redate valorile **c. de s.** corespunzătoare cîtorva reacții de electrod; ele sînt în general apropiate de 0,5.

Tabelul 1

Valori ale coeficientului de simetrie pentru cîteva reacții de electrod

Metalul	Soluția	Reacția	β
Pt	$H_2SO_{4,aq}$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,58
Pt	$H_2SO_{4,aq}$	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	0,75
Hg	—	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,42
Hg	$H_2SO_{4,aq}$	$H^+ + e^- \rightarrow H$	0,50
Ni	$H_2SO_{4,aq}$	$H^+ + e^- \rightarrow H$	0,58
Ag	$AgNO_{3,aq}$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,55

COEFICIENT DE TRANSFER, parametru caracteristic al ecuației Butler-Volmer (v. *Cinetică de electrod*) pentru transferul polielectronic (reacție de electrod în mai multe etape). Se simbolizează cu α: $i = i_0[\exp(\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta/RT) - \exp(\overrightarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta/RT)]$. $\overleftarrow{\alpha}$ este c. de t. în sens anodic, iar $\overrightarrow{\alpha}$ cel în sens catodic și se exprimă cu relațiile:

$$\overleftarrow{\alpha} = (z - \overrightarrow{\gamma})/\nu - r\beta = \overleftarrow{\gamma}/\nu + r - r\beta \text{ (deoarece } z = \overrightarrow{\gamma} + \overleftarrow{\gamma} + r\nu)$$

$$\text{și } \overrightarrow{\alpha} = \overrightarrow{\gamma}/\nu + r\beta,$$

unde z este numărul total de electroni transferați în reacția globală, $\overrightarrow{\gamma}$ — numărul electronilor transferați în etapele care preced etapa determinantă de viteză (edv), $\overleftarrow{\gamma}$ — numărul electronilor transferați după edv, ν — numărul stoechiometric al lui Horiuti (v. *Cinetică de electrod*), r — numărul electronilor transferați în edv, iar β — c. de t. monoelectronic (sau coeficient de simetrie). Se vede că $\overleftarrow{\alpha} + \overrightarrow{\alpha} = z/\nu$. Coeficientul α joacă același rol în transferul polielectronic tocmai ca β în transferul monoelectronic, și anume, fixează fracția din energia

electrică $\mathcal{F}\eta$ ce influenţează direct viteza de electrod. Valorile pe care le pot lua **c. de t.** α depăşesc unitatea (v. tabelul 1).

Tabelul 1

Valori ale coeficienţilor $\vec{\alpha}$ şi $\overleftarrow{\alpha}$, în presupunerea $\beta = 0{,}5$

$\vec{\gamma}$	$\overleftarrow{\gamma}$	z	r	ν	$\vec{\alpha}$	$\overleftarrow{\alpha}$
0	1	1	0	1	0	1,0
1	2	3	0	1	1,0	2,0
1	1	2	0	2	0,5	0,5
2	2	4	0	2	1,0	1,0
1	2	4	1	1	1,5	2,5
2	2	6	1	2	1,5	1,5

Deseori, valoarea **c. de t.** poate fi determinată experimental foarte simplu. Dacă, de exemplu, reacţia de electrod este lentă, ceea ce corespunde unei densităţi de curent de schimb mici, în anumite condiţii de curent, se poate obţine un potenţial staţionar, lipsit de supratensiune de difuzie: trecerea curentului generează numai o supratensiune de activare, uşor măsurabilă. Din reprezentarea $\eta - \lg i$, la concentraţie constantă de reactant, se poate determina **c. de t.**, conţinut în panta dreptei, egală cu $RT/\alpha\mathcal{F}$. Pentru reacţiile simple, valoarea **c. de t.** poate oferi o informaţie despre mecanismul reacţiei de electrod.

COEFICIENT JOULE-THOMSON, coeficient diferenţial al efectului Joule—Thomson, definit prin ecuaţia $\mu_{J-T} \equiv (\partial T/\partial p)_H$. **C.J.-T.** măsoară variaţia de temperatură (T) cu presiunea (p) într-o detentă izentalpică (H = constant) sau, cu o altă denumire, detentă liberă (adiabatică ireversibilă). În conformitate cu ecuaţiile termodinamicii, **c. J.-T.** este exprimat prin mărimi măsurabile cu relaţia $\mu_{J-T} = \dfrac{V(T\alpha - 1)}{C_p}$, în care V este volumul molar, T — temperatura termodinamică, α — coeficientul de dilatare, iar C_p este capacitatea calorică molară. Pentru un gaz perfect $\alpha = \dfrac{1}{T}$, deci $\mu_{J-T} = 0$; în condiţiile obişnuite de lucru (T, p), în general gazele prezintă $\mu_{J-T} > 0$, deci se răcesc prin detentă izentalpică, în afară de hidrogen, heliu şi neon ($\mu_{J-T} < 0$), care deci se încălzesc, ceea ce se explică prin diferenţa între interacţiunile moleculare, deoarece atracţia moleculară corespunde la $\mu_{J-T} > 0$ şi respingerea la $\mu_{J-T} < 0$. Efectul integral Joule—Thomson este caracterizat prin relaţia:

$$(\Delta T)_H = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T}\, dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] dp$$

Ecuaţia **c. J.-T.** poate fi reprezentată prin intermediul ecuaţiilor de stare a gazelor reale, de exemplu prin ecuaţia limitată la al doilea coeficient de virial B_2: $\mu_{J-T} \approx T\left(\dfrac{\partial B_2}{\partial T} - B_2\right)\Big/ C_p$, care arată posibilitatea de calcul şi, respectiv, existenţa unei temperaturi de inversare (T_i) a semnului. Astfel, pentru un gaz van der Waals, $\mu_{J-T} \approx \left(\dfrac{2a}{RT} - b\right)\Big/ C_p$, respectiv $T_i \approx 2a/Rb$, în care a şi b sînt constantele ecuaţiei şi R — constanta gazului perfect. Într-un domeniu de presiune relativ mic (1...10 atm) şi la 0°C se obţin valorile μ_{J-T} pentru: hidrogen $-0{,}017$ K·atm^{-1}, faţă de $-0{,}03$ experimental, oxigen $+0{,}20$ K·atm^{-1}, faţă de $+0{,}31$ experimental, dioxid de carbon $+0{,}73$ K·atm^{-1}, faţă de $+1{,}30$ experimental. Temperatura de inversie pentru hidrogen este $T_i = 224$ K, faţă de 190 K experimental; sub această temperatură, $\mu_{J-T} > 0$ şi pentru hidrogen, deci prin detentă liberă gazul se răceşte. Diagrama din figura 1 permite o înţelegere mai bună a relaţiei T şi p în detentele izentalpice, observînd în acelaşi timp şi curba de inversie J—T, ca loc geometric al maximelor curbelor H = constant. **C. J.-T.** reprezintă o măsură a abaterii gazelor reale de la starea de gaz perfect prin determinarea mărimii $(\partial H/\partial p)$, respectiv prin calculul diferenţei entalpiei gazului real (H) în raport cu entalpia gazului perfect (H^*), în condiţii identice (T, p):

$$-\Delta H^* = -(H - H^*) = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T} \cdot C_p \cdot dp$$

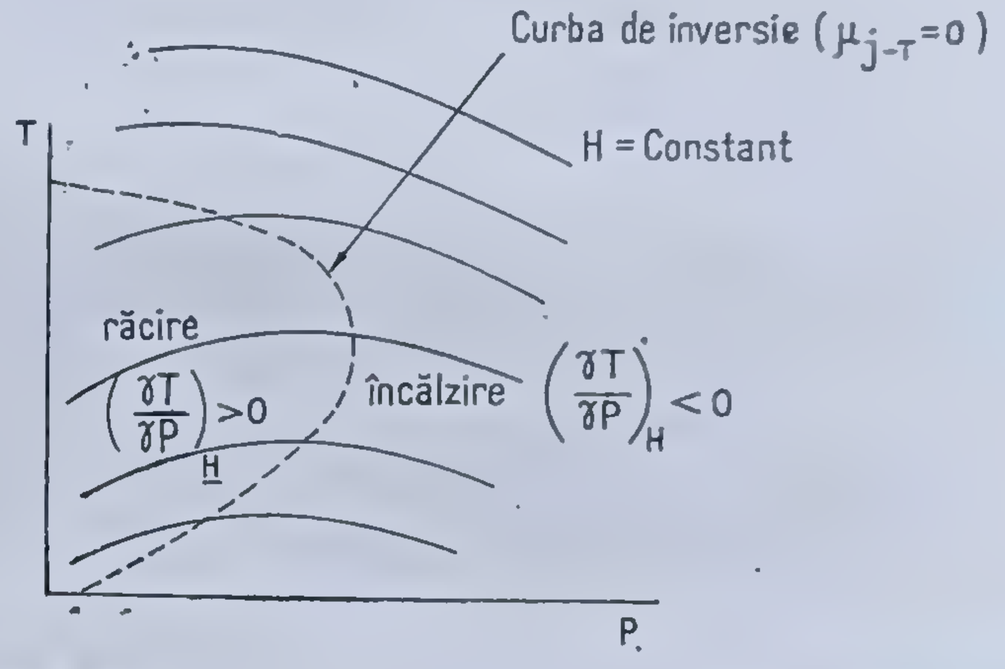


Fig. 1. Diagrama T-p cu reţeaua de curbe izentalpice (H = const) şi curbe de inversie a efectului Joule-Thomson.

C. J.-T. permite interpretarea obţinerii temperaturilor scăzute, respectiv lichefierea gazelor prin detentă liberă (procedeul Linde pentru aer). În cazul hidrogenului şi al heliului este necesară o răcire prealabilă a gazului (cu aer lichid, respectiv cu hidrogen lichid) în interiorul curbei de inversie, deci la condiţii în care se poate obţine răcirea prin detentă liberă. Procedeul Kapitza pentru lichefierea heliului utilizează o comprimare adiabatică urmată de o răcire cu apă şi azot lichid (77 K), o împărţire a fluxului de gaz într-o fracţiune supusă unei detente izentropice (adiabatica cuasistatică) care răceşte a doua fracţiune pînă sub temperatura de inversie. V. *Ecuaţia de stare a gazelor reale, Lichefierea gazelor, Termodinamica gazelor reale.*

Bibl.: Karapetyants, M., *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moscow, 1978; Săndulescu, D., *Chimie fizică*, vol. I, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979.

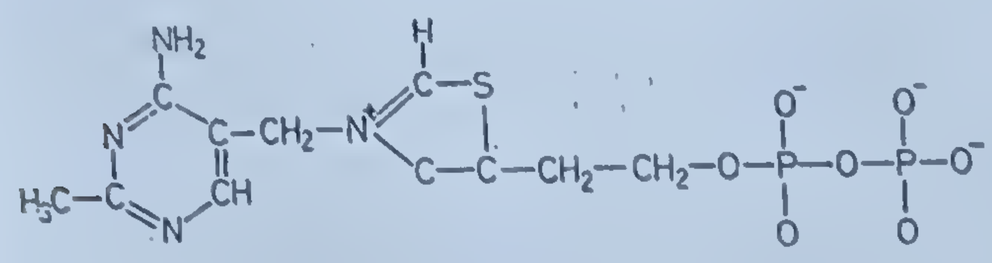
COENZIMĂ, cofactor de natură organică, necesar acţiunii anumitor enzime (v. *Cofactor*). Cuprinde în structura sa o moleculă de vitamină. De regulă, funcţionează ca transportor al unei grupări funcţionale. În unele cazuri (flavoproteine), **c.** poate alcătui gruparea prostetică a proteinei respective. Dacă funcţia de **c.** este cunoscută la aproape toate vitaminele hidrosolubile, la cele liposolubile activitatea de **c.** este mai puţin demonstrată. Redăm, în continuare, unele **c.**, precum şi

grupările pe care le pot transfera :

biocitină	dioxid de carbon
coenzima A	grupări acil
coenzime B_{12} (5'-deoxiadenozil-cobalamină)	grupări alchil, atomi de hidrogen
FAD (flavinadenindinucleotid)	atomi de hidrogen
NAD (nicotinadenindinucleotid)	ioni hidrură (H^-)
piridoxalfosfat	grupări amino
tetrahidrofolat	grupări C_1
tiaminpirofosfat	grupări aldehidice

După cum reiese din aceste date, c. participă la reacţii de dehidrogenare, acilare, transaminare, decarboxilare etc. astfel :

Tiaminpirofosfatul (TPP), derivat pirofosforilat al vitaminei B_1, funcţionează drept c. în reacţiile de transfer ale grupării aldehidice (aceasta fiindu-i ataşată covalent la inelul tiazolic) :



Cel mai cunoscut exemplu este reacţia de decarboxilare a acidului piruvic de către piruvat decarboxilază :

$$CH_3-CO-COOH + H_2O \xrightarrow{\text{piruvat decarboxilază}} \rightarrow CH_3-CHO + H_2CO_3$$

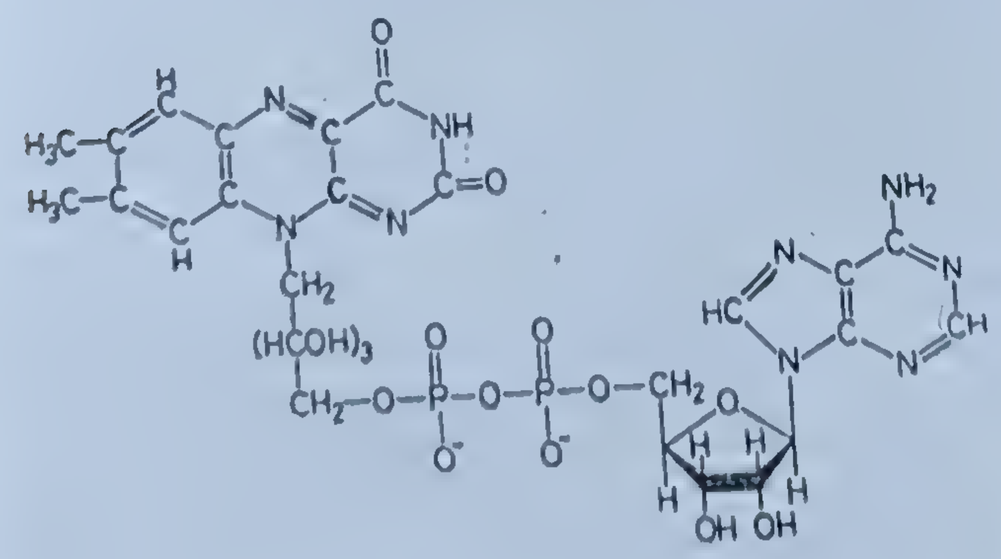
sau :

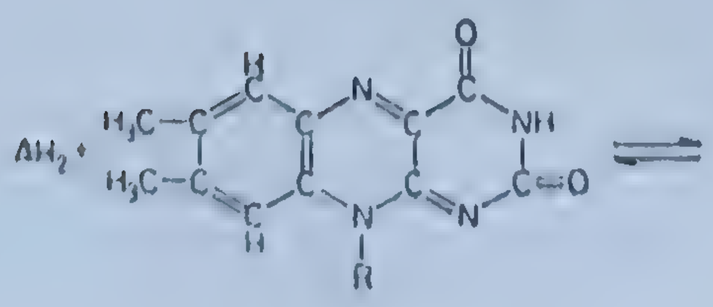
acid piruvic + H_2O + TPP—E → α-hidroxietil—TPP—E +

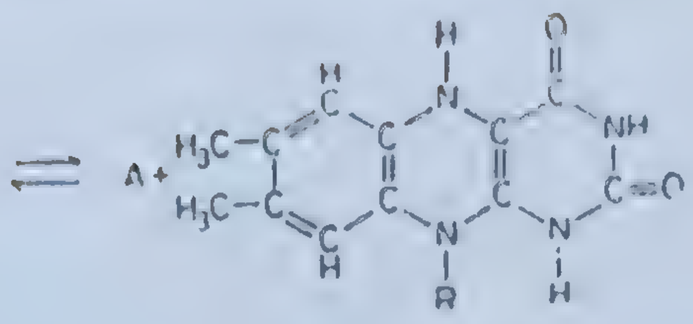
$$+ H_2CO_3$$

α-hidroxietil—TPP—E → acetaldehidă + TPP—E

Flavinadenindinucleotidul (FAD) conţine riboflavină, alcătuind c. mai multor dehidrogenaze. În reacţiile în care este implicat FAD-ul, inelul izoaloxazinic al riboflavinei serveşte drept intermediar pentru transportul unei perechi de atomi de hidrogen. Flavinenzimele pot oxida semiacetalii la lactone, alcoolii la aldehide, aminele la imine etc. :



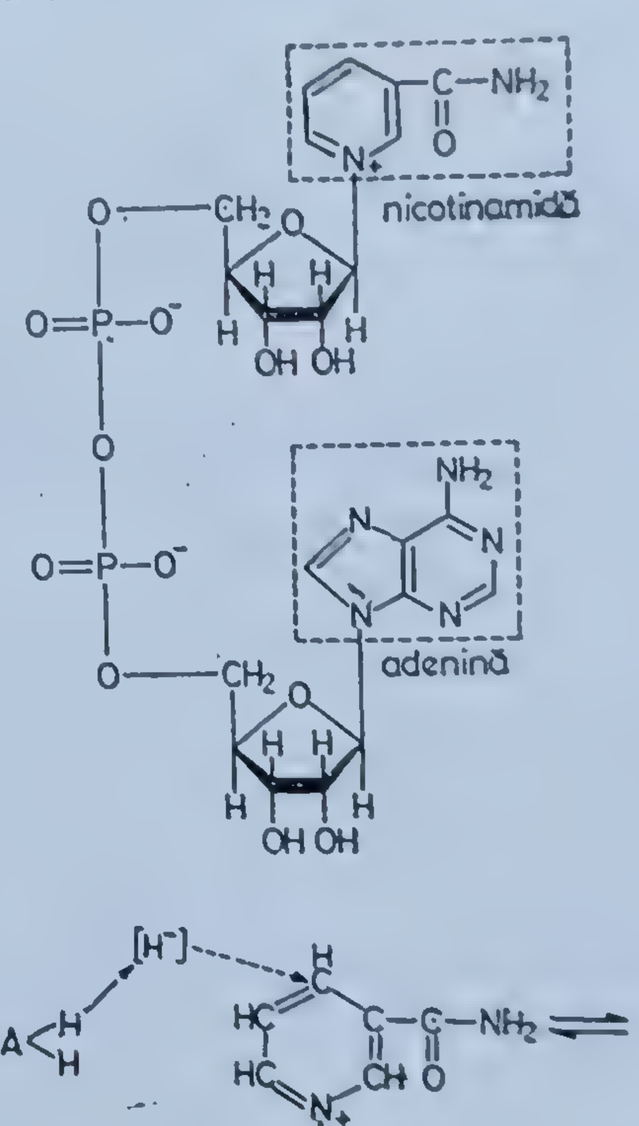


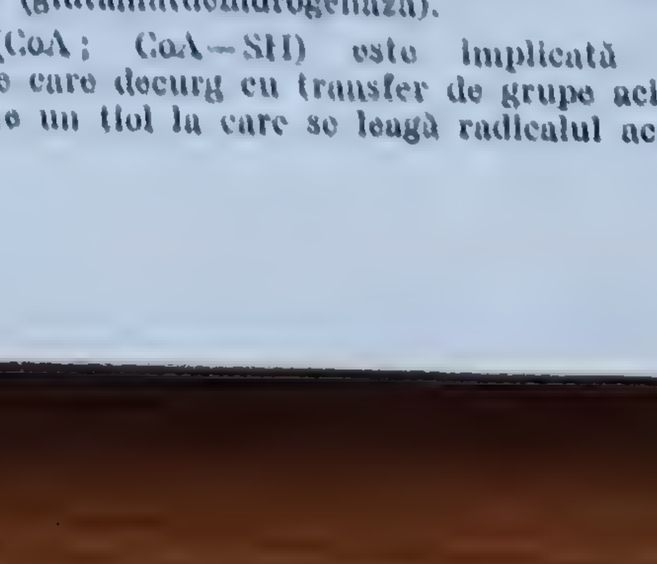


Un exemplu tipic este succinatdehidrogenaza (conţine FAD ca grupă prostetică) :

acid succinic + FAD—E → acid fumaric + $FADH_2$—E

Nicotinamidadenindinucleotidul (NAD^+) şi *nicotinamidadenindinucleotidfosfatul* ($NADP^+$) sînt derivaţi ai nicotinamidei (vitamina PP) şi funcţionează drept c. pentru anumite dehidrogenaze. C. se poate prezenta în stare oxidată (NAD^+) sau redusă (NADH), la fel pentru $NADP^+$/NADPH şi transferă ionul hidrură :





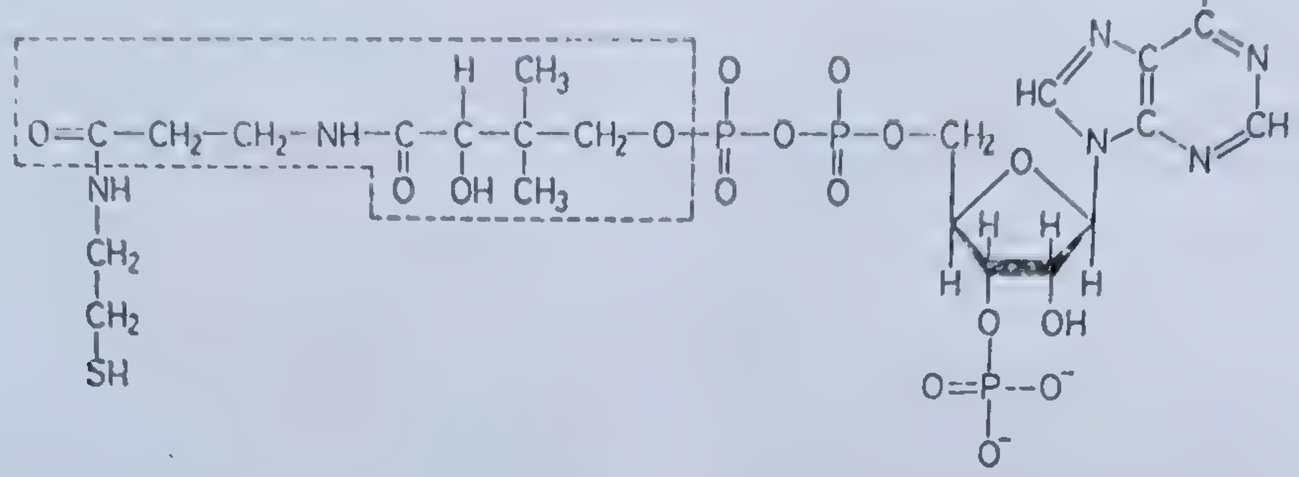
Un exemplu tipic pentru o astfel de reacţie enzimatică este cea catalizată de alcooldehidrogenază :

$$\text{alcool} + NAD^+ \rightleftharpoons \text{aldehidă} + NADH + H^+$$

Unele dehidrogenaze pot folosi specific NAD (alcooldehidrogenaza), altele NADP (glucozo-6-fosfatdehidrogenaza) sau ambele c. (glutamatdehidrogenaza).

C. A (CoA ; CoA—SH) este implicată în reacţiile enzimatice care decurg cu transfer de grupe acil. Gruparea activă este un tiol la care se leagă radicalul acil, rezultînd

tioesteri; conține în structura sa o vitamină — acid pantotenic:



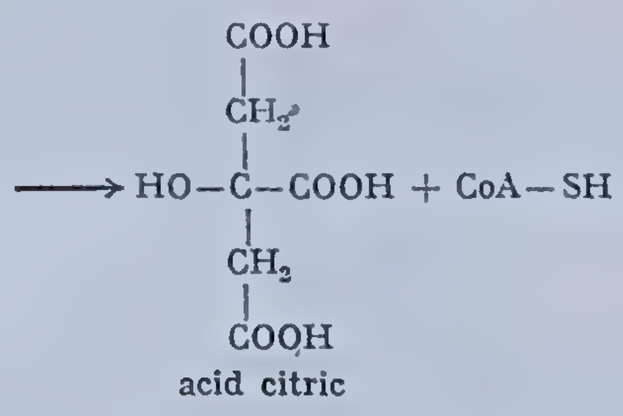
Decarboxilarea oxidativă a acidului piruvic de către piruvat dehidrogenează este un exemplu de reacție la care participă CoA:

$$CH_3-CO-COOH + NAD^+ + CoA-SH + H_2O \xrightarrow{\text{piruvat-dehidrogenază}} \rightarrow CH_3-CO-S-CoA + H_2CO_3 + NADH + H^+$$

Acetil CoA rezultată transferă gruparea acetil la oxalacetat:

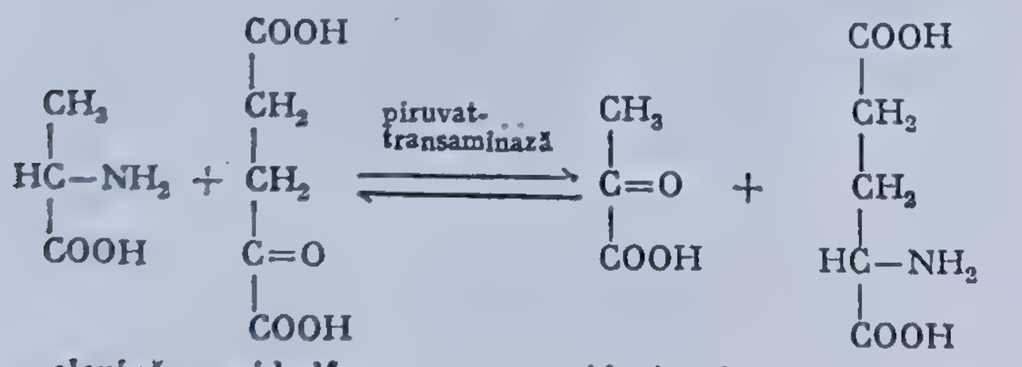
$$CH_3-CO-CoA + COOH-CO-CH_2-COOH \xrightarrow{\text{citrat sintetaza}}$$

acetil-CoA: acid oxalacetic



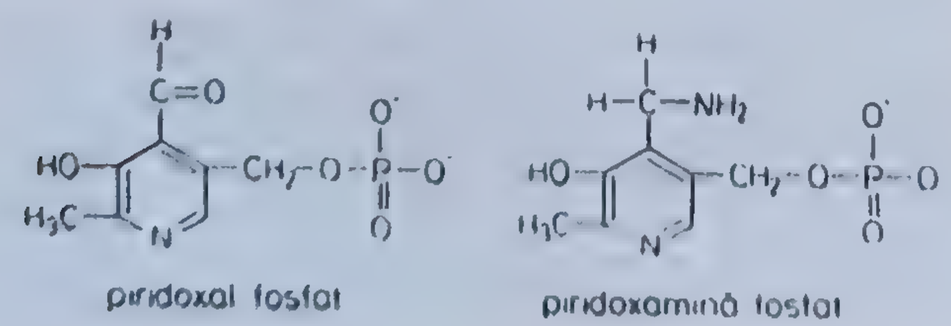
acid citric

Piridoxalfosfatul (PLP), derivat al vitaminei B_6, servește drept c. pentru reacțiile de transaminare, transferînd gruparea $-NH_2$ de la donor (aminoacid) la un acceptor (cetoacid):



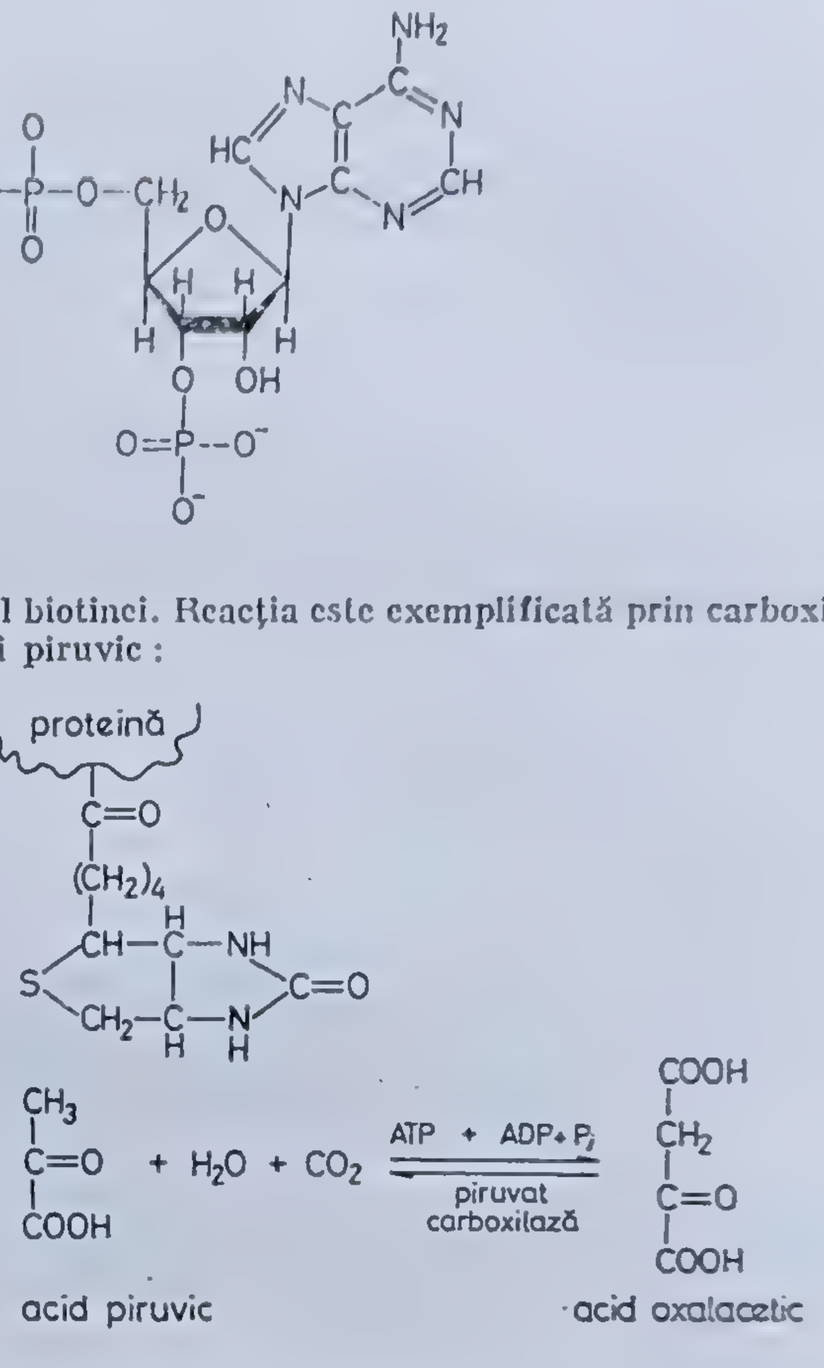
alanină — acid-alfa-cetoglutaric — acid piruvic — acid glutamic

În această reacție, piridoxalfosfatul acceptă gruparea amino, trecînd în piridoxamină, care, ulterior, cedînd gruparea aminocetoacidului, revine la forma inițială:



piridoxal fosfat — piridoxamină fosfat

Biocitina este gruparea protetică a unor enzime de carboxilare. Gruparea carboxil este atașată la un azot al inelului dublu al biotinei. Reacția este exemplificată prin carboxilarea acidului piruvic:



acid piruvic — acid oxalacetic

COFACTOR, substanță de natură anorganică sau organică, cu masă moleculară mică, termostabilă, necesară desfășurării unor reacții enzimatice. Unii ioni metalici, cum ar fi Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, pot îndeplini rolul de **c.** anorganic. **C.** de natură organică, numiți și coenzime (v. *Coenzimă*), conțin în structura lor și molecule de vitamine. Pentru a-și manifesta deplin activitatea, unele enzime au nevoie atît de prezența ionilor metalici, cît și de coenzime. **C.** pot fi legați slab de proteina enzimatică (fiind ușor dializabili), alteori însă sînt ferm legați, alcătuind așa-numita grupă prostetică. **C.** pot îndeplini mai multe roluri:

a) rol de „transportor" între diferite enzime. Transportorul reacționează inițial cu o enzimă, după care o parte din substrat trece pe transportor, care apoi interacționează cu o a doua enzimă, căreia îi cedează „încărcătura", urmînd apoi disocierea complexului enzimă-transportor. Cu alte cuvinte, într-un astfel de sistem, **c.** este practic cel de-al doilea substrat pentru fiecare din cele două enzime în parte;

b) se poate lega la molecula enzimatică, schimbîndu-i conformația, inducînd prin aceasta activarea centrului catalitic al enzimei;

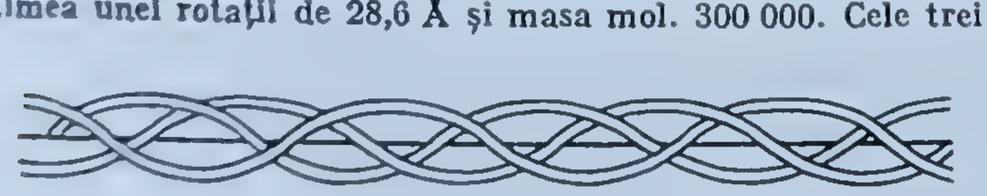
c) produce agregarea subunităților. Multe enzime sînt alcătuite din subunități care individual sînt inactive. Agregarea subunităților la forma activă poate fi indusă de unii compuși fosforilați (îndeosebi nucleotide), precum și de unii ioni metalici;

d) rol de grupări prostetice. Dacă enzima este alcătuită din mai multe subunități identice, atunci, de regulă, raportul între gruparea prostetică și subunitate este 1:1. Cînd subunitățile componente sînt diferite, raportul variază. De obicei gruparea prostetică poate fi privită ca o componentă a centrului activ al enzimei. Uneori unul și același **c.** poate

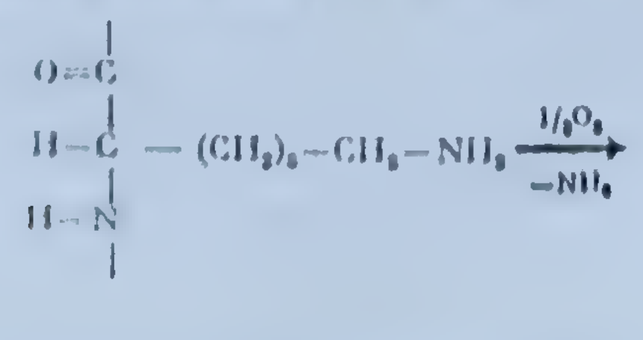
îndeplini mai multe roluri. Enzime care necesită (sau conțin) ioni metalici drept e.:

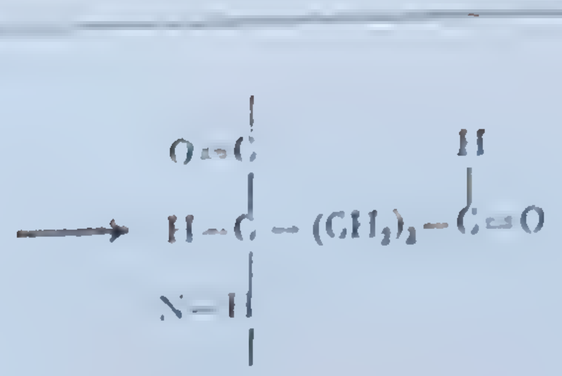
alcooldehidrogenază	Zn^{2+}
ATP-ază	Na^+, K^+ sau Mg^{2+}
anhidrază carbonică	Zn^{2+}
arginază	Mn^{2+}
catalază	Fe^{2+} sau Fe^{3+}
citocrom oxidază	Fe^{2+} sau Fe^{3+}, Cu^{2+}
glutation peroxidază	Se
hexochinază	Mg^{2+}
nitrat reductază	Mo

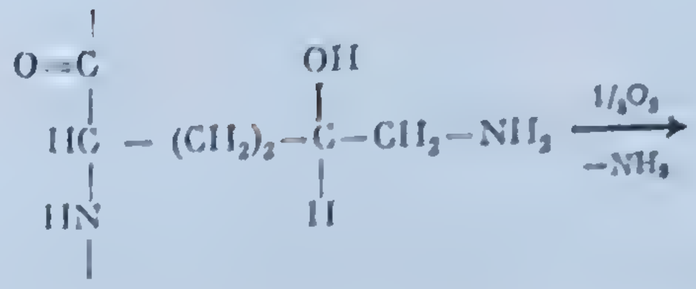
COLAGEN, proteină fibrilară (scleroproteină), caracteristică regnului animal. La mamifere, c. reprezintă 30—35% din totalul proteinelor. Apare în oase, piele, cartilaje, tendoane, cornee etc. După proveniență se cunosc mai multe varietăți de c., care diferă prin conținutul în aminoacizi, secvența acestora și alte detalii structurale. Dintre aminoacizii care intră în mod obișnuit în alcătuirea proteinelor, în c. se găsesc în cantitate mare glicina, prolina și alanina, dar lipsesc cisteina, cistina și triptofanul. Caracteristică pentru c. este prezența hidroxiprolinei (4- respectiv 3-hidroxiprolinei) — un aminoacid care apare rar în organism — și hidroxilizinei. Acest fapt rezultă și din analiza unui colagen ale cărui rezultate sînt exprimate în moli de aminoacid la 10^5 g proteină: Gly (350), Pro (132), Hyp (107), Ala (106), Glu (77), Arg (51), Asp (47), Leu + Ile (42), Ser (33), Lys (31), Val (29), Phe (26), Thr (20), Hyl (8), Tyr (8), His (5) și Met (5). Hidroxiprolina și hidroxilizina nu participă ca atare la geneza în organism a lanțului polipeptidic, ci se formează ulterior, prin oxidarea unora dintre resturile de prolină respectiv lizină, existente în lanț. În secvența aminoacizilor apar triplete de forma: Gly-X-X, Gly-X-Pro, Gly-Pro-X și Gly-Pro-Pro, în care în locul prolinei poate fi și hidroxiprolina, iar X reprezintă un alt aminoacid. Prezența în cantitate mare a glicinei și a prolinei fac ca molecula c. să adopte o structură aparte, pusă în evidență de spectrele de raze X (v. *Proteine*). Fiecare lanț polipeptidic, cu masa mol. 90 000—95 000, prezintă o conformație α-elicoidală de stînga, ca urmare a rotirii în jurul unei axe proprii, formînd elicea mică, cu înălțimea unei rotații de 0,5 Å. Această conformație nu este păstrată în toată lungimea lanțului, existînd și zone neelicoidale. Trei asemenea lanțuri (lanțuri α) se asociază, răsucindu-se spre dreapta în jurul unei axe imaginare comune, analog unui cablu alcătuit din trei sîrme, redat în figura alăturată, pentru a forma elicea mare (supraelicea) cu înălțimea unei rotații de 28,6 Å și masa mol. 300 000. Cele trei

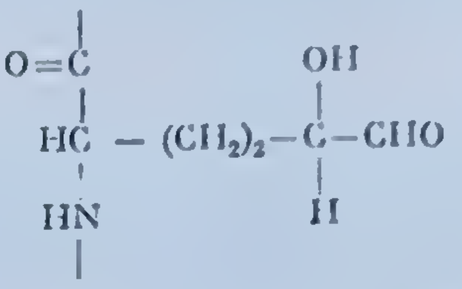


catene pot fi identice sau diferite în ce privește conținutul în aminoacizi și a secvenței acestora, generînd sistemele $(\alpha 1)_3$, $(\alpha 1)_2\alpha 2$ sau $\alpha 1\alpha 2\alpha 3$, dintre care cel de-al doilea se întîlnește cel mai frecvent. Lanțurile polipeptidice se leagă între ele prin punți de hidrogen sau covalențe specifice pentru c., încă insuficient cunoscute. În aceste legături — legături încrucișate — sînt implicate resturi de allizină (lizinaldehidă = δ-semialdehida acidului α-aminoadipic) și hidroxiallizină, rezultate ca urmare a desaminării oxidative a resturilor de lizină și hidroxilizină din moleculă:

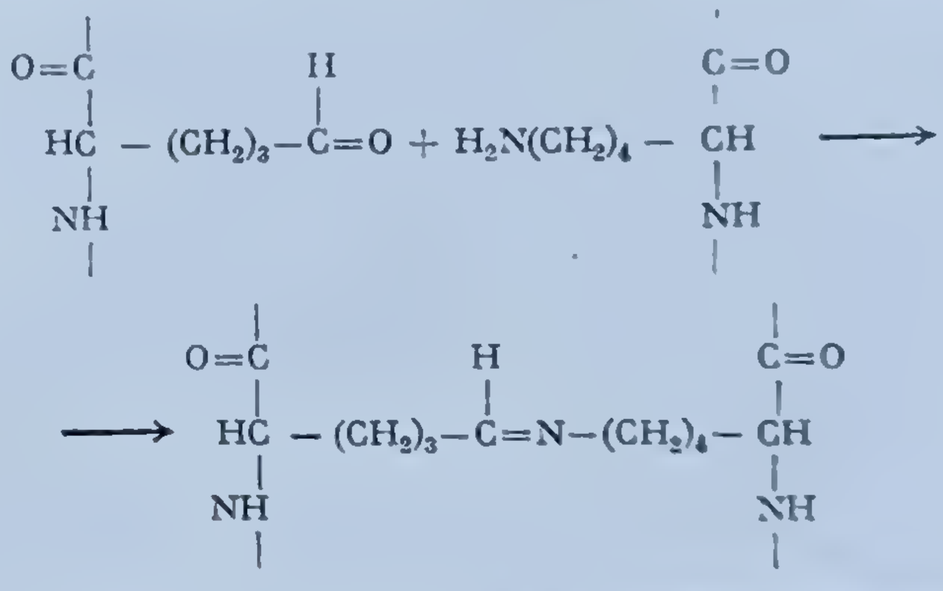








Aceste componente pot angaja diferite tipuri de legături, cum ar fi cea azometinică rezultată în urma reacției dintre lizina dintr-un lanț și lizina din lanțul învecinat, legătură care poate suferi și transformări ulterioare:

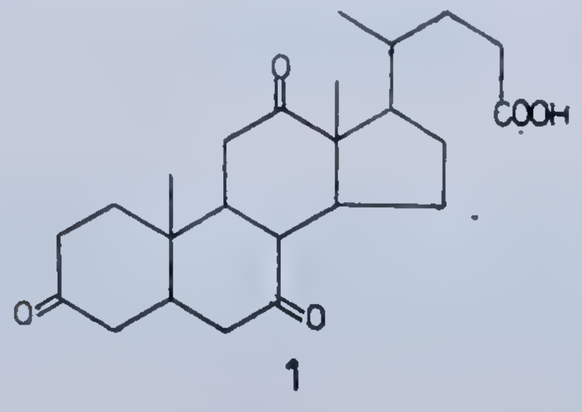


Legăturile încrucișate apar mai ales în regiunea neelicoidală a catenelor. Acest sistem alcătuit din trei lanțuri polipeptidice, denumit și *tropocolagen*, cu lungimea de 2 800 Å și diametrul de 14 Å, este considerat ca unitatea structurală de bază a c. C. conține și 1—2% hidrați de carbon. În c. provenit de la vertebrate apar D-glucoza și D-galactoza, care se leagă glicozidic prin restul de hidroxilizină. La nevertebrate, c. conține și aminozaharuri, pentoze și acizi uronici. Din tropocolagen, prin asociere cap la cap și înmănunchere laterală, în care sînt angajate și legături covalente încrucișate, se formează filamentele, fibrilele și, în cele din urmă, fibrele de c. vizibile la un microscop optic. C. este o substanță solidă. În ce privește solubilitatea, se cunosc trei tipuri de c.: acidosolubil, neutru solubil și insolubil. C. acidosolubil se poate extrage din țesuturi cu acid acetic, iar cel neutru solubil cu soluții de săruri la *p*H 7 sau slab alcalin. C. solubil se găsește în cantitate mai mare în țesuturile provenite de la animalele tinere. Prin încălzire, c. suferă o denaturare, trecînd din starea nativă semicristalină într-o formă amorfă, procesul fiind însoțit de o contracție a proteinei. Cu cît c. este mai bogat în prolină și hidroxiprolină, cu atît este mai rezistent termic. În soluții diluate de acizi sau baze, fibrele de c. se imbibă cu apă. Gradul de imbibație depinde de *p*H-ul soluției. La încălzire îndelungată cu apă, c. se transformă în gelatină solubilă în apă caldă, care la răcire dă un gel rigid. În aceste condiții are loc o dezorganizare și degradare parțială a fibrelor de c. însoțită de scindarea unor legături peptidice, ducînd la particule cu masa mol.

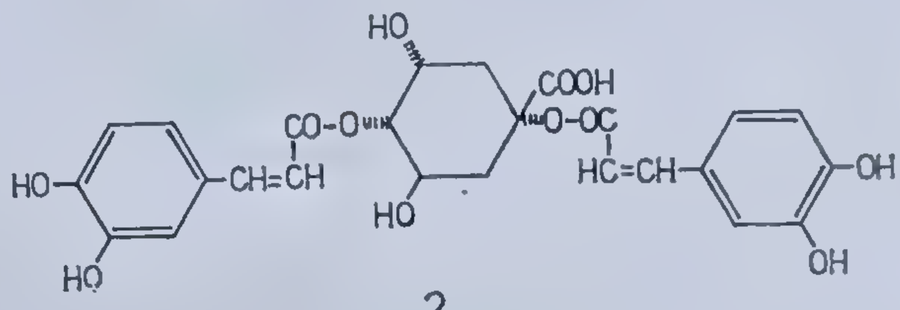
70 000—90 000. Dacă se continuă încălzirea cu apă, viscozitatea soluției scade în continuare și se ajunge la clei. C. suferă unele scindări sub acțiunea tripsinei și pepsinei. Proteaza specifică pentru hidroliza enzimatică a c. este *colagenaza*. Ea rupe legătura amidică dintre glicină și un alt aminoacid, cu formare de peptide cu glicină *N*-terminală. În organismul viu, c. îndeplinește nu numai un rol structural ca și component al țesuturilor, dar și unul funcțional în procesele complexe care duc la formarea lor. (V. și *Proteine*, *Aminoacizi*, *Gelatină*).

Bibl. : Cârsteanu, Mioara și Vlădescu, C., *Colagenul : biochimie și fiziologie*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1982.

COLAGOGE, substanțe chimice care influențează aparatul biliar, întrebuințate în terapeutică pentru combaterea stazei biliare sau pentru drenarea căilor biliare, în vederea asigurării unui aport de bilă în intestin, suficient pentru asigurarea digestiei. **C.** pot fi grupate în două categorii : *coleretice*, care stimulează secreția biliară de către celula hepatică și *colecistochinetice*, care stimulează contracția mușchilor vezicii biliare. Unele substanțe colagoge posedă ambele acțiuni. **C.** utilizate în terapeutică sînt : sărurile acizilor biliari (v. și *Acizi biliari*) produsul de oxidare al acidului colic-acidul dehidrocolic (**1**); principiile active din *Cynara scolimus* (anghinare) : cinarina sau acidul 1,4-dicafeilchinic (**2**) și doi glicozizi — cinarozid și scolimozid; substanțele minerale (bicarbonatul, fosfatul și sulfatul de sodiu, sulfatul de magneziu); sorbitolul (succedaneu al glucozei), precum și c. de sinteză (fenil-etil-carbinol, $C_6H_5-CHOH-C_2H_5$), denumit și Carbicol.



1

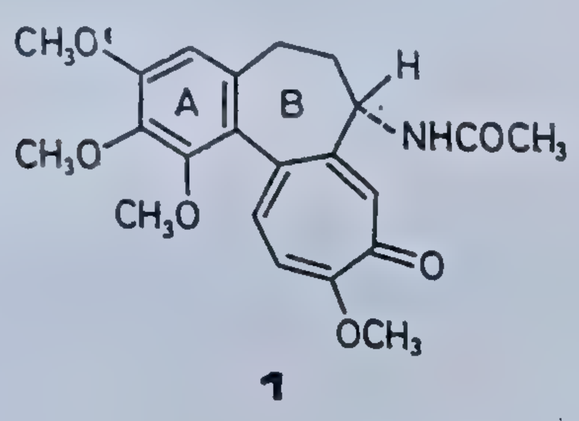


2

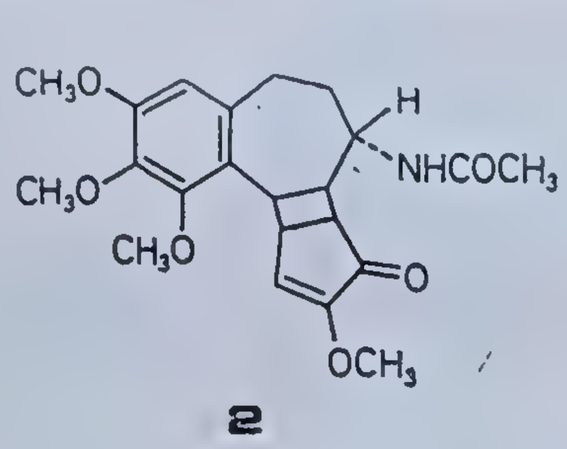
COLCEMID v. COLCHICINĂ

COLCHICINĂ, (1), $C_{22}H_{25}NO_6$, alcaloid triciclic, derivat de la tropolonă, cristale albe aciculare, fine, inodore, gust amar, p.t. 157°C, $[\alpha]_D^{16,5}$ — 120,8° ($CHCl_3$) sau — 429°(H_2O), ușor solubile în apă, cloroform, alcool, mai puțin în eter, acetat de etil, foarte puțin solubile în eter de petrol. **C.** cristalizează din $CHCl_3$ sau C_6H_6 cu o moleculă de solvent și din H_2O ca trihidrat. În H_2SO_4 conc. se colorează în galben, colorație care trece în albastru — verde și apoi în roșu la adăugarea unei picături de HNO_3. Cristalele de c. sînt fluorescente în lumină ultravioletă, iar prin expunere la lumină solară se colorează în galben, cu formare de lumiderivați denumiți β- și γ-lumicolchicină (**2, 3**).

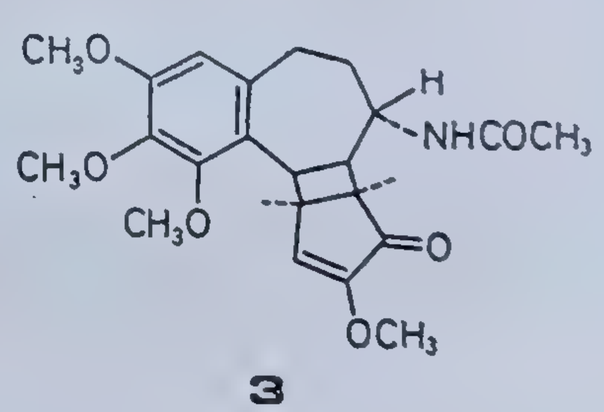
Prin hidroliză acidă, c. se transformă în colchiceină, $C_{21}H_{23}NO_6$ (**4**), p.t. 112°C; $[\alpha]_D$ 253°($CHCl_3$), apoi în desacetilcolchiceină (**5**) sau acid trimetilcolchicinic, care cu diazometan trece în *N*-desacetilcolchicină (**7**) și *N*-desacetilizocolhiccină (**6**):



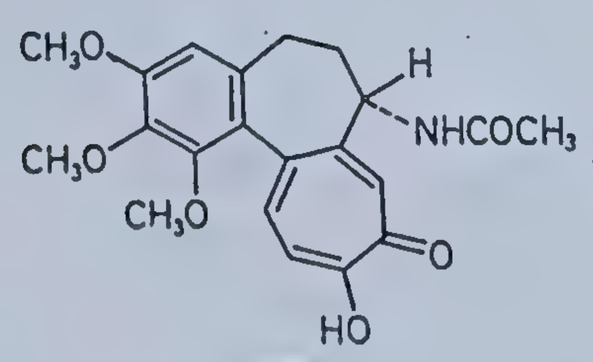
1



2

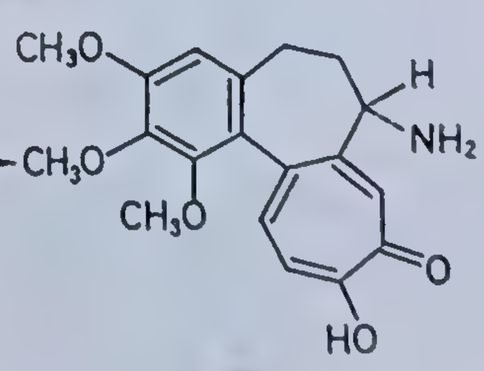


3



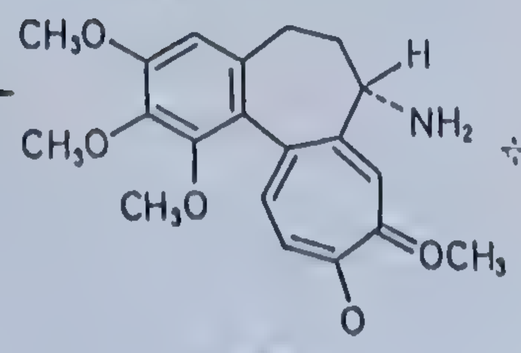
4

HCl



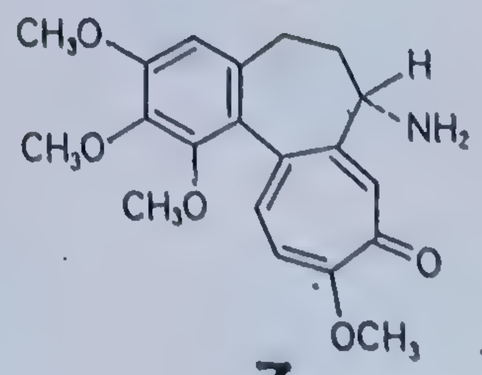
5

CH_2NH_2



6

+



7

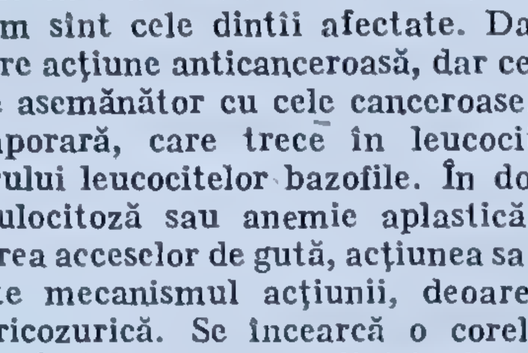
C. este o bază slabă, de aceea nu formează săruri, cu excepția cloroauratului de c., $C_{22}H_{25}NO_6 \cdot AuCl_4$, p.t. 204°C. Este unul din puținii alcaloizi care nu conține un ciclu cu atom de azot.

Răspîndire. Se găsește în *Colchicum autumnale* (brîndușa de toamnă), plantă din familia *Liliaceae*. Alcaloidul este răspîndit în toată planta, dar concentrația maximă este în semințe, unde variază între 0,2 și 0,8%. C. este prezentă și în alte specii ale genului *Colchicum*, precum și în alte plante din familia *Liliaceae* ca : *Gloriosa superba*, *Merendea bulbocodium*, *Veratrum authericum* ș.a.

Mod de preparare. În plantă, alcaloidul se află cu bază liberă. Majoritatea metodelor folosesc, ca materie primă, semințele tratate cu soluție 80% de alcool etilic. După distilarea solventului de extracție, reziduul se degresează și se dizolvă în apă fierbinte. Din soluția apoasă alcaloidul se extrage cu cloroform. Soluția cloroformică se distilează iar reziduul cloroformic se dizolvă în alcool etilic și alcaloidul cristalizează la adăugare de eter. Se recristalizează din benzen sau cloroform.

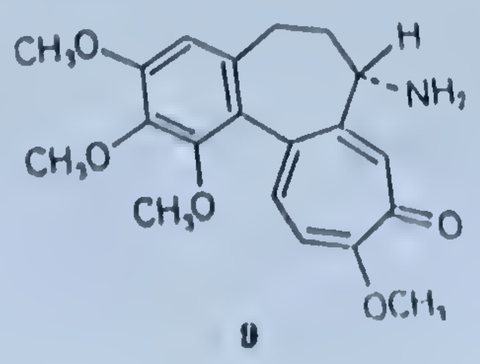
Acțiune farmacologică. C. acționează asupra diviziunii celulelor vegetale și animale *in vitro* și *in vivo*, ducînd la oprirea mitozei în metafază. Această acțiune este atribuită interacțiunii c. cu legăturile —SH ale proteinei fusului celular și inhibiției conversiei proteinelor globulare în proteine fibroase. Celulele care au ritmul cel mai intens de diviziune și de metabolism sînt cele dintîi afectate. Datorită acestei proprietăți, c. are acțiune anticanceroasă, dar celulele normale sînt influențate asemănător cu cele canceroase. C. produce o leucopenie temporară, care trece în leucocitoză, datorită creșterii numărului leucocitelor bazofile. În doze mari poate provoca agranulocitoză sau anemie aplastică. C. este fără egal în suprimarea accesele de gută, acțiunea sa fiind specifică. Nu se cunoaște mecanismul acțiunii, deoarece c. nu este o substanță uricozurică. Se încearcă o corelare a acțiunii antigutoase cu efectele c. asupra diviziunii celulare. A fost utilizată în leucemia acută și cronică și în alte maladii canceroase, dar rezultatele au fost variate și incerte, c. fiind toxică în tratamentul de lungă durată ; s-a studiat obținerea de derivați mai activi și mai puțin toxici.

Demecolcin, (8), *N*-metildesacetilcolchicina, $C_{21}H_{25}NO_5$, cristale galben-deschis, p.t. 184—186°C ; $[\alpha]_D^{18}$ —127° ($CHCl_3$), solubile în apă acidulată și în solvenți organici. A fost obținut din plante și prin sinteză. Se folosește cu rezultate bune în tratamentul cancerului cutanat și al leucemiei micloide cronice. Sin. *Colcemid*.



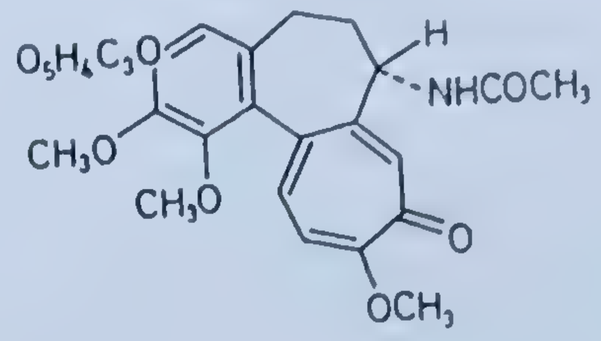
8

Tiocolcitran, (9), *N*-desacetiltiocolchicină, $C_{20}H_{23}NO_4S$, pulbere cristalină, p.t. 198°C ; $[\alpha]_D^{20}$ — 201°($CHCl_3$) ; este mai puțin toxic decît precedentul derivat și folosit în aceleași maladii canceroase. Sin. *R.201*.



9

Colchicosid, (10), 2-dimetilcolcin-2-glucopiranozidă, $C_{27}H_{33}NO_{11}$, cristale ușor colorate în galben, p.t. 216—218°C ; $[\alpha]_D^{15}$ — — 360°(H_2O) ; $[\alpha]_D^{15}$ — 57° ($CHCl_3$). Substanță izolată din semințele de *Colchicum autumnale*, dar preparată și prin sinteză. Este mai puțin toxică și cu acțiune antimitotică asemănătoare cu a c. Are acțiune antialergică, folosindu-se în acest scop 6...10 mg/zi.



10

Tiocolchicozid, 2,4-di-(demetoxi)2-glucozidoxi-14-metilcolchicina, $C_{27}H_{33}NO_{10}S$, cristale galbene, p.t. 275°, $[\alpha_D^{20}]$—565°(H_2O), $[\alpha]_D$ — 240° (EtOH). Este lipsit de acțiune antimitotică, dar posedă proprietăți analgezice și antipiretice, antiinflamatoare și decontracturante la nivelul sistemului nervos central.

Bibl. : Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, vol. II, 1969, p. 339 ; Pelletier, S. W., *Chemistry of the Alkaloids*, VNR-Company, New York, 1969, p. 199 ; Glasby, J. S., *Enciclopedia of the Alkaloids*, Plenum Press, New York, 1975, vol. 1, 312 ; Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, 1978, 675.

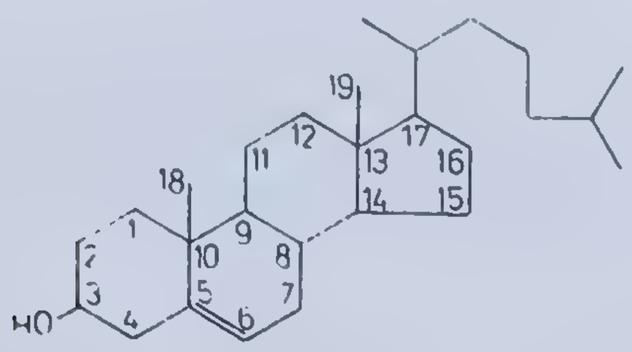
COLECISTOCHINETICE v. **COLAGOGE**

COLECTAREA IN ANALIZA DE URME, operație prin care o specie chimică prezentă în concentrație foarte mică sau în urme, dintr-o soluție, este antrenată într-un sau pe un corp solid (precipitat). **C. în a. de u.** permite separarea și concentrarea speciilor chimice și este utilizată în analiza componentelor în urme. Specia solidă care servește pentru antrenarea speciei prezentă în urme (de obicei un precipitat) se numește *colector*. De exemplu, ionii de Cu^{3+}, prezenți într-o soluție sub limita de recunoaștere, coprecipită împreună cu ionii de Hg^{2+} la barbotarea de H_2S, coprecipitarea producîndu-se în acest caz prin adsorbție. HgS reprezintă colectorul ionilor de Cu^{2+}. Precipitatul de HgS, care a colectat ionii de Cu^{2+}, supus calcinării, se volatilizează, cuprul rămînind în reziduu sub formă de CuO. În acest fel, ionii de Cu^{3+} sînt separați din soluția inițială, iar prin dizolvarea reziduului într-un volum mic de soluție de acid azotic se realizează și o concentrare a acestui ion, putîndu-se apoi aplica metode adecvate de analiză. Cantități de ordinul > 1 ppm de cupru pot fi astfel identificate sau dozate prin metode curente. O serie de alte sulfuri (CuS, PbS, CaS), hidroxizi ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$), oxizi (ZnO, $MnO_2 \cdot aq$), precipitate cu reactivi organici (oxinați) pot juca rol de colectori pentru diferiți ioni. Oxinatul de cupru, de exemplu, colectează urme de Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ca^{2+} etc. Pentru utilizarea colectorilor în analiza de urme, aceștia trebuie să separe complet specia care se analizează, separarea — deci colectarea — să fie selectivă, colectorul să fie ușor filtrabil. În ultimul timp se folosesc atît în chimia analitică, cît și într-o serie de tehnologii și *colectori biologici*, care sînt microorganisme sau chiar specii biologice mai evoluate (vegetale sau animale), care pot cumula (colecta) din mediul ambiant unele specii chimice. V. și *Coprecipitarea*.

COLERETICE v. **COLAGOGE**

COLESTAN v. **STEROIZI**

COLESTEROL, $C_{27}H_{45}OH$, alcool policiclic din clasa sterolilor, cu structură parţial izoprenică, cu 27 atomi de C, derivat de la o hidrocarbură, ciclopentano-perhidro-fenantren, conţinînd în moleculă 3 inele ciclohexanice şi unul ciclopentanic, o dublă legătură între atomii C_5 şi C_6, o grupare OH la C_3, două grupări metil la C_{10} şi C_{13}, iar ciclul de 5 atomi are fixată o catenă laterală formată din 8 atomi de carbon.



C. este un alcool secundar, cristalizabil (cristale albe), cu masa mol. 386, optic activ, levogir ($[\alpha]_D$ — 310), p.t. 148—150°C. Datorită prezenţei funcţiei alcool formează esteri cu acizii graşi, constituind compuşi lipidici denumiţi steride. Prezenţa legăturii duble în moleculă îi conferă un caracter nesaturat. Reducerea acestei legături conduce la formarea a două noi componente, coprostanol şi colestanol, compuşi de adiţie cu doi atomi de H mai mult decît **c.** ($C_{27}H_{47}OH$). Coprostanolul este izomerul *cis*, iar colestanolul este izomerul *trans* al coprostanolului (referitor la configuraţia inelelor A/B, toate celelalte condensări B/C şi C/D fiind *trans*). **C.** a fost semnalat încă din 1769 în calculii biliari; cercetările cu privire la structură au început în 1901 (Windaus) şi s-au încheiat prin stabilirea formulei actuale în 1933 (Diels, Wieland). Este larg răspîndit în natură, făcînd parte din clasa mare a sterolilor (zoosteroli în ţesuturile animale, fitosteroli în ţesuturile vegetale, micosteroli în drojdii), cu funcţionalităţi biologice multiple. Cel mai cunoscut dintre zoosteroli este **c.** care se găseşte în toate organismele animale sub formă liberă sau legată de acizii graşi (steride). Provine din alimentaţie (conţinut în proporţie mare în grăsimile animale şi în gălbenuşul de ou) sau biosinteză. Studii cu atomi marcaţi au putut evidenţia faptul că în organismul animal **c.** este sintetizat la nivelul ficatului, avînd ca punct de plecare grupări acetil (unităţi cu 2 atomi de C), care în prezenţa unor enzime şi coenzime (CoA, ATP, NAD, NADP) se condensează, hidrogenează şi ciclizează, conducînd la produsul final. Catabolismul **c.** nu implică o degradare a inelului sterolic, foarte important pentru funcţionalitatea normală a organismului, intrînd în constituţia a numeroşi factori fiziologici, ci numai o reducere, cu apariţia a două forme de excreţie, coprostanol şi colestanol. **C.** se elimină în majoritate prin bilă, unde se găseşte sub formă neesterificată, în complexe solubile cu acizii biliari (acizii coleinici), în proporţie de 2 g zilnic. Din bilă, **c.** (mucoasa colecistică reabsoarbe acizii biliari) trece în intestin. De aici urmează două căi: o parte se reabsoarbe pe cale enterohepatică, iar o altă parte se elimină sub formă de coprostanol sub acţiunea enzimatică a bacteriilor intestinale (antibioticele împiedică această reacţie). În ţesuturi, sub acţiunea unor enzime tisulare, apare colestanolul. Ambii produşi nu reintră în ciclul enterohepatic, nu sînt absorbiţi, ci se elimină prin fecale. **C.** se găseşte sub formă liberă şi esterificată în sînge şi ţesuturi. Colesterolesterazele realizează scindarea esterilor, cu liberarea **c.**, în funcţie de necesităţile diferitelor organe, de necesităţile transportului acizilor graşi, de materia primă necesară biosintezei a numeroşi hormoni, a calciferolului, a acizilor biliari. Raportul normal din sînge **c.** esterificat/**c.** liber este de 3/1. **C.** prezintă o deosebită importanţă în buna funcţionare a organismului. Proprietăţile sale plastice contribuie la formarea membranelor celulare, cu repercusiuni asupra permeabilităţii celulare, precum şi la formarea tecilor de mielină ale nervilor, cu repercusiuni asupra transmiterii influxului nervos. Intră în componenţa complexelor lipoproteice ale sîngelui (asociaţii de lipide legate de o proteină-albumina plasmatică), contribuind esenţial la transportul acizilor graşi, şi intră în complecşi solubili cu acizii biliari (coleinici), contribuind la transportul acestora, cu rol în digestie. **C.** constituie materia primă pentru numeroşi alţi steroizi cu importante funcţii fiziologice: acizi biliari, hormoni corticosuprarenali şi gonadieni, calciferol (vitamina D). În condiţii patologice se găseşte, în cantitate mare, în calculii biliari, determinînd boli specifice vezicii biliare, sau în plăcile ateromatoase, depozite lipidice şi calcaroase pe pereţii vaselor, care determină îngustarea lumenului vascular şi îngreuierea circulaţiei sanguine, alterări care stau la baza arteriosclerozei cu diversele sale implicaţii patologice: deficienţe circulatorii periferice sau cerebrale, hipertensiune arterială, hemoragii cerebrale, angină pectorală, ischemie cardiacă, infarct. De asemenea, în condiţii patologice, cantitatea de **c.** din sînge creşte, conducînd la hipercolesterolemie, care constituie un factor de risc în dezvoltarea arteriosclerozei. Medicaţia folosită în această maladie, larg răspîndită la sfîrşitul acestui secol, este reprezentată de hipocolesterolemiante (care reduc **c.** sanguin), dar şi de substanţe care se adresează celorlalte tulburări conexe ale ficatului şi pereţilor vasculari, sprijinită fiind de medicaţie simptomatică şi de un regim alimentar adecvat. Sin. *Colesterină*. V. şi *Gliceride, Hipocolesterolemiante, Lipide, Steride*.

COLESTERINĂ v. **COLESTEROL**

COLIGARE, proces de formare a unei legături covalente prin participarea cîte unui electron de la fiecare din atomii care se combină. Procesul invers, de rupere simetrică a unei legături covalente, în care fiecare atom participant rămîne cu cîte un electron, se numeşte homoliză. Reacţiile în care se formează legături covalente prin **c.** sau se rup legături covalente prin homoliză se numesc reacţii homolitice. Speciile care reacţionează sînt molecule ori atomi cu număr impar de electroni sau radicali liberi. În condiţii obişnuite există puţine asemenea specii stabile, dar ele se pot forma tranzitoriu prin procese de homoliză termică, fotochimică sau radiativă a unor legături covalente.

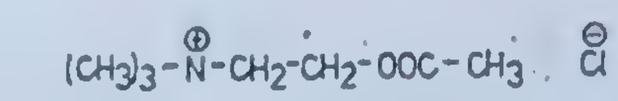
COLINĂ (hidroxid de 2-hidroxietiltrimetilamoniu), $HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3OH^-$, $C_5H_{15}NO_2$, masa mol. 121,13. Substanţă incoloră, siropoasă, higroscopică, greu cristalizabilă, cu miros de trimetilamină; solubilă în apă şi alcool etilic absolut, insolubilă în eter etilic. În soluţii diluate este stabilă, dar în soluţii concentrate, la 100°C, tinde să se descompună, cu formare de etilenglicol şi trimetilamină. A fost izolată prima dată din fierea de bou şi de porc de Strecker, în 1849, iar ulterior şi din materia nervoasă. Cantităţi mai mari de **c.** se izolează din gălbenuşul de ou, bogat în lecitină, prin hidroliză şi separarea prin precipitare sub formă de sare complexă a clorurii cu clorura mercurică: $HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-.6HgCl_2.H_2O$. În natură se găseşte sub formă liberă sau sub formă combinată cu acetilcolină sau fosfolipide (lecitine, sfingomieline). Best (1932) constată la cîinele pancreatectomizat şi menţinut în viaţă cu extract de pancreas apariţia degenerescenţei grase a ficatului, pe care o împiedică prin includerea în regimul alimentar al animalului a gălbenuşului de ou. Ulterior s-a dovedit că substanţa responsabilă de această acţiune este lecitina cu conţinut mare în **c.** Aceste două substanţe au deschis studiile asupra substanţelor lipotrope, cu acţiune de împiedicare a degenerescenţei grase a ficatului. Sinteza **c.** se face prin reacţia etilenoxidului cu trimetilamină, în soluţie apoasă concentrată (Wurtz, 1868):

$$H_2C\text{—}CH_2 + (CH_3)_3NH^+OH^- \rightarrow HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3OH^-$$
$$\quad\backslash O /$$

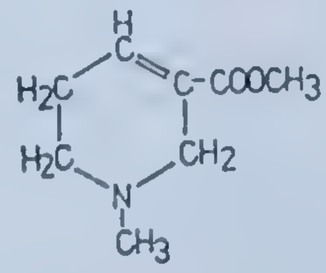
C. se mai poate obține cu randamente cantitative prin tratarea 2-aminoetanolului la temperatura camerei cu iodură de metil în prezență de hidroxid de potasiu. Clorura de c. se obține prin reacția analoagă dintre etilenclorhidrină și trimetilamină, în tub închis, la 80—90°C:

$$HOCH_2CH_2Cl + N(CH_3)_3 \rightarrow HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$$

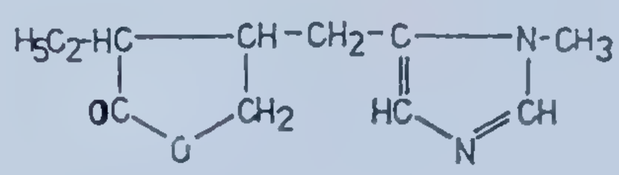
C. este o bază tare, pK_a 5,06. Soluțiile de c. absorb dioxidul de carbon din aer. C. formează ușor săruri cristalizate stabile. Cu acid clorhidric formează clorura de c., o sare cristalină, delicvescentă, cu miros slab de trimetilamină, foarte solubilă în apă și alcool, puțin solubilă în acetonă și cloroform și insolubilă în eter etilic și benzen. Soluțiile apoase de clorură de c. au reacție neutră față de hîrtia de turnesol și sînt stabile. La fierbere, cu hidroxid de bariu, c. se deshidratează și formează neurină, $CH_2=CH-N^+(CH_3)_3OH^-$, o substanță foarte toxică rezultată și prin degradarea bacteriană. Prin acetilare, c. formează acetilcolină. Fiind o componentă principală a organismelor animale, c. este indispensabilă unei dezvoltări normale. Necesarul zilnic este de 400—900 mg. Principala sursă de c. provine din alimentație. Carența de c. în alimentație determină la animale întîrzieri ale creșterii, modificări degenerative ale ficatului, oaselor, rinichiului. Este cunoscută și o cale de biosinteză a c., care are loc din serină, prin formare intermediară de monoetanolamină și dimetiletanolamină. Gruparea metil necesară biosintezei provine de la donatorii de grupări metil sub acțiunea transmetilazelor (betaină, dimetiltetină). Grupările metil pot proveni și de la metionina activă (*S*-adenosinmetionină, în care legăturile puternic energetice provenite din reacția cu acidul adenosintrifosforic permit transferul grupării metil) sau din unitățile de carbon active transportate sub formă de formiat activ. În formarea formiatului activ un rol deosebit îl au acidul folic și vitamina B_{12}. De aceea în biosinteza c. este necesar aportul alimentar de acid folic și vitamină B_{12}. Principalele funcții pe care le îndeplinește c. în organism sînt: a) donatoare de grupări metil într-o serie de reacții metabolice esențiale (sinteza metioninei prin transferul grupării metil pe homocisteină; sinteza creatinei prin transferul grupării metil pe acidul guanidinacetic); b) componentă structurală a fosfolipidelor (lecitine, sfingomieline) — prin această funcție c. joacă un rol deosebit în transportul lipidelor în organism; c) componentă structurală a acetilcolinei. Avînd în vedere rolul acetilcolinei ca mediator chimic al impulsurilor colinergice și preganglionare adrenergice, precum și la nivelul sinapselor sistemului nervos central, rolul c. ca precursor al acetilcolinei este de importanță fundamentală. Sin. *Bilineurină*. V. și *Acetilcolină*, *Anticolinesterazice*, *Cefaline*, *Fosfolipide*, *Lecitine*.



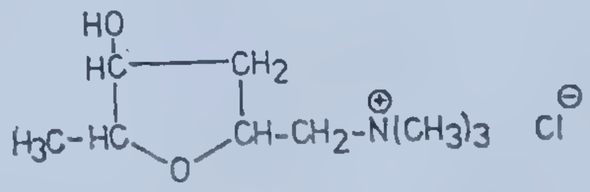
1



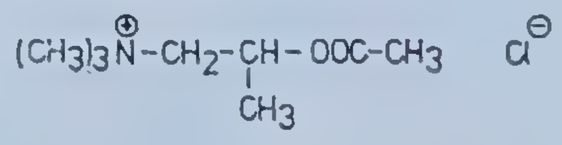
2



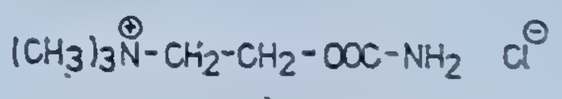
3



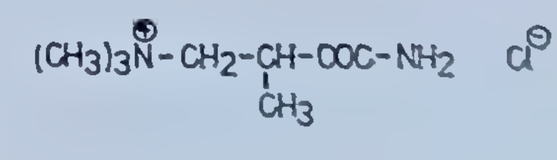
4



5



6

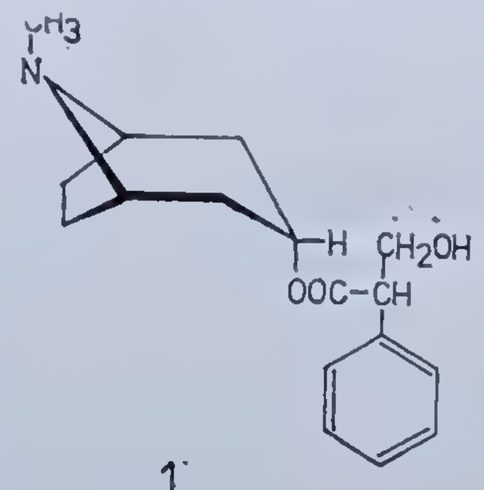


7

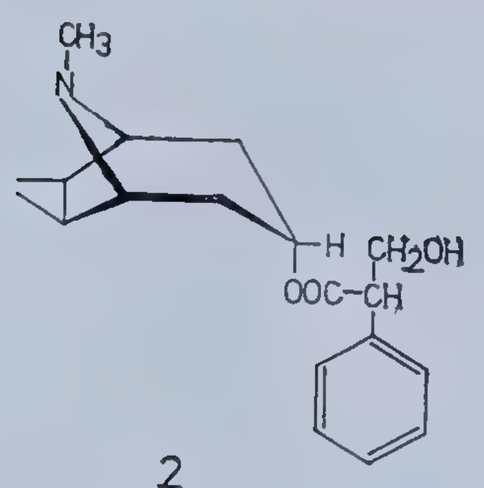
COLINERGICE, substanțe chimice care stimulează receptorii nervilor colinergici ai sistemului nervos vegetativ, al căror mediator chimic este acetilcolina, determinînd efecte de stimulare a mușchilor netezi ai tubului digestiv, a bronhiilor, ureterelor, vezicii urinare și mușchiului circular al irisului, precum și relaxarea mușchilor vaselor sangvine, sfincterelor tubului digestiv și ale vezicii urinare. Au efect inhibitor asupra mușchiului cardiac și stimulator asupra glandelor cu secreție externă. Acțiunea farmacodinamică a colinergicelor este, în general, asemănătoare cu cea a acetilcolinei, dar efectele fiecărei substanțe prezintă particularități condiționate de structura chimică și care determină utilizări diferite în terapeutică. Principalele structuri colinergice sînt substanțe naturale și de extracție vegetală (acetilcolină (1), arecolină (2), pilocarpină (3), muscarină (4)), precum și substanțe obținute prin sinteză chimică (metacolină (5), carbacol (6), betanecol (7)). Acțiune colinergică indirectă posedă și substanțele anticolinesterazice, prin inhibarea colinesterazelor, enzime care inactivează acetilcolina. Sin. *Parasimpaticomimetice* V. și *Acetilcolină*, *Anticolinesterazice*.

COLINESTERAZE, enzime care catalizează reacția de scindare hidrolitică a esterilor colinei. Fac parte din grupa azoesterazelor care acționează asupra esterilor în a căror structură intră N. Se cunosc două tipuri: c. specifice pentru acetilcolină (acetil colinesterază) și c. nespecifice. Acetilcolinesteraza catalizează specific în organismele animale reacția de scindare hidrolitică a acetilcolinei în colină și acid acetic. Prin aceasta prezidează la reglarea mediatorului chimic al transmiterii influxului nervos. Scindarea hidrolitică a acetilcolinei conduce la diminuarea activității colinergice a organismului, ceea ce se traduce prin modificări ale funcționării unor organe interne. Scindarea este echilibrată de biosinteza acetilcolinei catalizată de o altă enzimă, colinacetilaza. Acetilcolinesteraza este stimulată de ionii de Ca^{++} și Mg^{++}. Acidul folic(pteroil glutamic) crește activitatea acetilcolinesterazei, iar acidul paraaminobenzoic inhibă activitatea sa. O serie de substanțe chimice inhibă acetilcolinesteraza, constituind gruparea farmacodinamică a anticolinesterazicelor. V. și *Acetilcolină*, *Anticolinesterazice*, *Colină*, *Colinergice*, *Colinolitice*, *Enzime*.

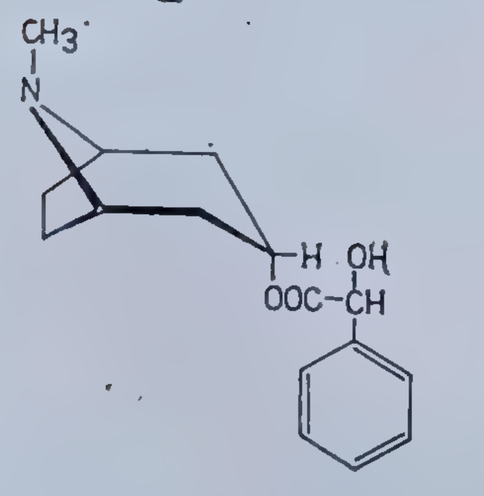
COLINOLITICE, substanţe chimice care inhibă receptorii colinergici ai sistemului nervos vegetativ, determinînd efecte de împiedicare a acţiunii acetilcolinei endogene şi exogene şi ale tuturor substanţelor cu acţiune colinergică. **C.** sînt folosite în terapeutică pentru acţiunea lor antispastică şi pentru acţiunea midriatică (dilatarea pupilei), cu aplicaţii în oftalmologie. Atropina, (**1**), alcaloid din *Atropa belladona*, este substanţa tip a grupei colinoliticelor (v. şi *Atropină*, *Colinergice*). Pe lîngă ea mai sînt folosite scopolamina, (**2**), alcaloid din *Datura stramoniu*, derivaţi semisintetici ai atropinei (homatropina (**3**)), ai scopolaminei (metscopolamina şi bromobutilscopolamina), precum şi o serie de substanţe de sinteză (metantelina, (**4**), propantelina, (**5**), oxifenoniu, (**6**), oxifenciclimina, (**7**)). Sin. *Parasimpaticolitice*, *Anticolinergice*.



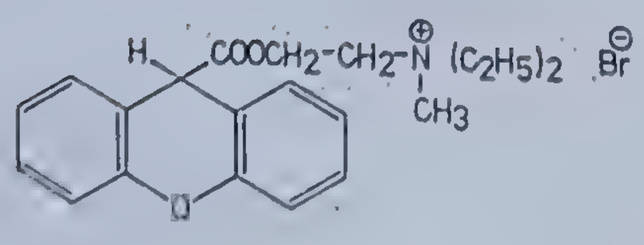
1



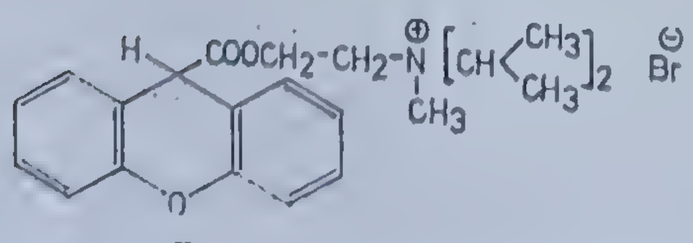
2



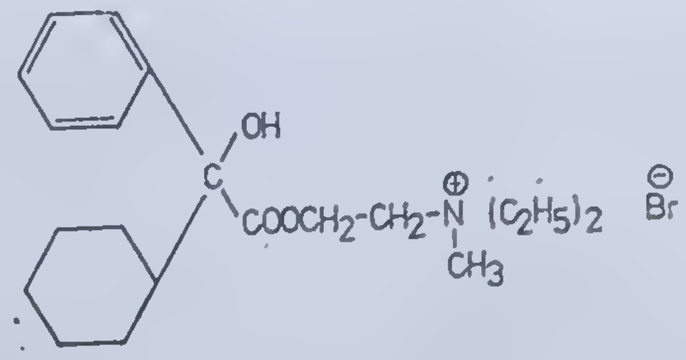
3



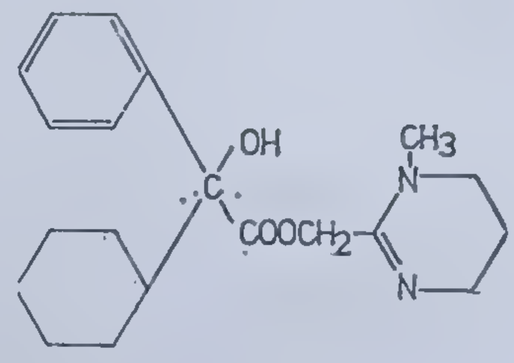
4



5



6



7

COLINOMIMETICE v. **COLINERGICE**

COLMATARE, fenomen tehnic de astupare a porilor unui material poros fie prin introducere în masa lui a unei substanţe coloidale, fie a unui alt material de suspensie.

COLOANĂ, recipient caracterizat de valori mari ale raportului înălţime/diametru, cu largi utilizări în industria chimică. Principala utilizare a **c.** constă în realizarea transferului de masă, eventual însoţit de transfer termic şi de reacţie chimică, dar ideea de a grupa pe verticală, într-un singur utilaj şi unităţi cu alte destinaţii (evaporatoare, straturi fluidizate, unităţi de reacţie) a dus la realizarea de **c.** care ocupă spaţii reduse, în aer liber. Denumirea de **c.** este în mod obişnuit atribuită aparatelor care, la înălţimi sub 10 m, au o valoare a raportului înălţime/diametru superioară lui 5, iar la înălţimi de peste 10 m, oricăror aparate. Acesta este un criteriu mecanic de clasificare, aparatele care respectă aceste condiţii fiind calculate cu metode specifice. Un criteriu tehnologic de clasificare îl constituie operaţia unitară realizată în **c.** : distilare, rectificare, absorbţie, desorbţie, extracţie, adsorbţie, evaporare, schimb ionic, reacţii chimice etc. Ca ordin de mărime, se menţionează realizarea unor **c.** cu diametre de 12—15 m şi înălţimi de zeci de metri. Există indicaţii potrivit cărora capacităţile optime ale **c.** de distilare din rafinării sînt de cca 6—8 mil. t/an. Aceste cifre conduc la **c.** cu diametrul de 8—10 m. Utilizarea unor aparate de mari dimensiuni devine astfel obişnuită. Reprezentative ca importanţă şi dimensiuni, pe lîngă **c.** din rafinării, sînt : **c.** de absorbţie a oxizilor de azot de la fabricarea acidului azotic; **c.** de carbonatare; **c.** de degazare (desorbţie) a apei în instalaţiile de obţinere a apei grele pentru centralele nucleare.

Structura tehnologică a **c.** are în vedere amenajările **c.** care contribuie la realizarea rolului tehnologic al acesteia. Marea majoritate a **c.** sînt aparate de contact interfazic. Faze diferite sînt alimentate în **c.** şi prin contactul lor realizează operaţiile unitare pentru care a fost prevăzută **c.** Pe traseul parcurs de cele două faze (de obicei, în contracurent), în **c.** sînt aşezate obstacole hidrodinamice care asigură o divizare a fluidelor în particule de mici dimensiuni (bule, picături). Se extinde astfel suprafaţa de contact interfazic, viteza proceselor de transfer depinzînd direct de mărimea acestei suprafeţe. Se disting **c.** cu contact diferenţial (cu umpluturi de forme, dimensiuni, dispuneri foarte diverse) şi **c.** cu contact discret (cu talere, a căror concepţie şi construcţie poate, de asemenea, diferi). Segmentul ocupat de talere sau de umpluturi este partea principală a **c.** Alte amenajări ale acestora mai cuprind : dispozitive de acces şi evacuare a fazelor (racorduri,

distribuitoare); dispozitive de dirijare a fazelor în interiorul c. (deversoare, redistribuitoare, zone de liniştire); segmente încorporate de realizare a transferului termic (fascicule tubulare sau serpentine pentru răcire ori încălzire între talere sau zone de umplutură); prize pentru aparate de măsură şi control (presiune, temperatură, compoziţie, nivel); echipamente exterioare ce servesc direct funcţionării c. (fierbătoare, condensatoare, vase de separare, pompe, rezervoare etc.).

C. *cu umplutură*. Pentru caracterizarea geometrică, mecanică şi hidrodinamică a umpluturilor v. *Umplutură*. Pentru realizarea unei circulaţii corespunzătoare a fazelor (fără trasee preferenţiale) se recomandă o valoare a raportului între diametrul **c.** şi dimensiunea corpurilor de umplere superioară lui 10. Pentru inele Raschig, raportul trebuie să depăşească 30, iar pentru inele Pall, 15. Înălţimea **c.** cu umplutură este suma următoarelor elemente: distanţa fundului **c.** de la sol; înălţimea părţii inferioare a **c.** (sferică, eliptică); înălţimea spaţiului cilindric pînă la cota inferioară a stratului de umplutură; înălţimea umpluturii (dacă stratul este divizat, se vor include şi înălţimile spaţiilor dintre zonele ocupate de umplutură); înălţimea porţiunii cilindrice deasupra umpluturii; înălţimea capacului **c.** Dintre aceste elemente, în general, numai înălţimea umpluturii rezultă dintr-un calcul tehnologic. Restul dimensiunilor se adoptă sau se calculează pe considerente mecanice sau de curgere. Dacă stratul de umplutură este divizat, înălţimile segmentelor sînt în directă relaţie cu diametrul **c.** (tabelul 1). Geometria simplă, fracţia de goluri

Tabelul 1

Valori recomandate pentru înălţimea segmentelor de umplutură în aparate tip coloană

Diametrul coloanei m	0,4	0,5—1,5	1,5—2,2	2,4—3
Înălţimea maximă a unui segment, m	10	6	3	2

a umpluturii şi suprafaţa sa specifică nu sînt suficiente pentru caracterizarea funcţionării acestor **c.** Un rol hotărîtor îl îndeplineşte hidrodinamica umpluturii. În afara anomaliilor de curgere provocate de viteza necorespunzătoare a fazelor, un raport mic între diametrul sau înălţimea stratului şi dimensiunile corpurilor de umplere (v. *Umplutură*), aşezarea defectuoasă a racordurilor de alimentare şi chiar modul de încărcare a umpluturii în **c.** poate induce asemenea anomalii. În fig. 1 sînt prezentate cîteva moduri de încărcare a **c.** cu

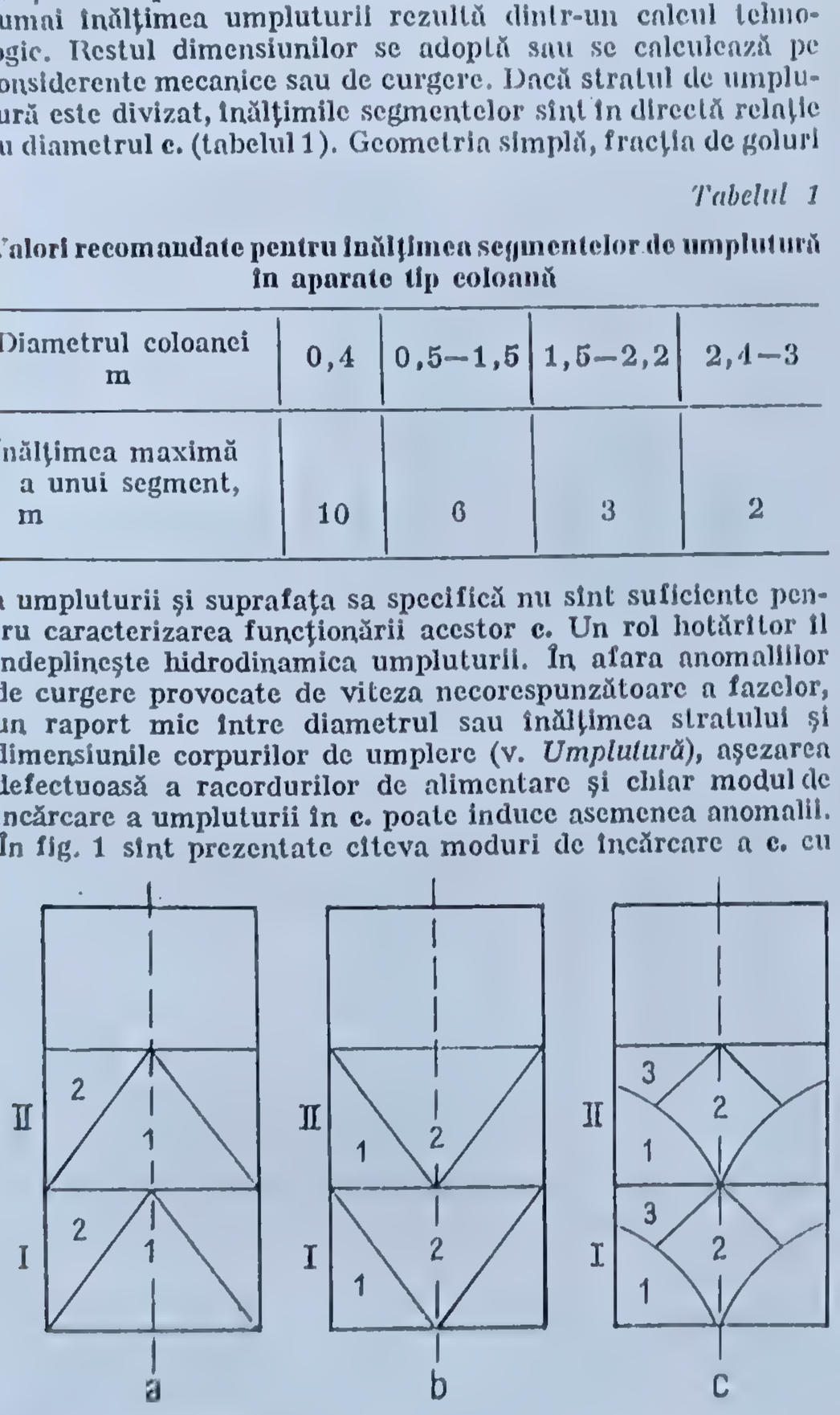


Fig. 1. **Încărcarea cu umplutură a coloanelor (straturile se încarcă în ordinea I, II, . . . ; în fiecare strat, umplerea se face în ordinea 1, 2, 3, . . .):**
a — incorect; *b*, *c* — corect.

umplutură. Pentru intensificarea proceselor de transfer interfazic, **c.** cu umplutură de dimensiuni mici pot fi vibrate. La dimensiuni mari metoda nu este aplicabilă, dar efecte comparabile se obţin alimentînd pulsat una din faze (de exemplu, în procese de extracţie).

C. *cu talere*. În aceste utilaje contactul între faze este realizat pe unităţi numite talere, dispuse la anumite intervale pe înălţimea **c.** Numărul lor variază (el rezultînd dintr-un calcul tehnologic cuplat cu unul de eficienţă). Se cunosc **c.** cu 170—200 talere, de cca 100 m înălţime şi cca 1500 t greutate în exploatare. Pentru clasificarea, descrierea şi caracterizarea funcţională a talerelor v. *Taler*. În ansamblu, construcţia şi caracteristicile **c.** cu talere nu diferă de cele ale **c.** cu umplutură.

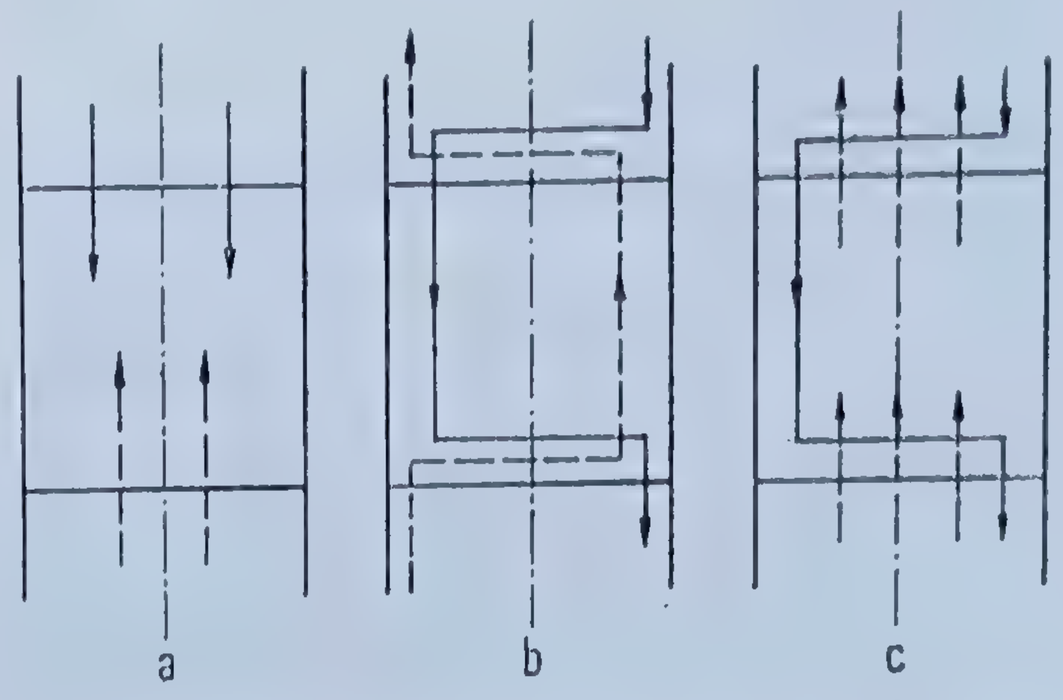


Fig. 2. Circulaţia fazelor în coloane cu talere:
a — contracurent; *b* — echicurent; *c* — curent încrucişat
→ lichid; - - - - → gaze sau vapori.

Calculul înălţimii **c.** recurge la aceleaşi elemente cu excepţia zonei ocupate de umplutură, înlocuită cu înălţimea zonei ocupate de talere, care se deduce înmulţind distanţa dintre talere cu numărul lor mai puţin o unitate. Circulaţia fazelor pe taler este dirijată de deversoare, şicane etc. În fig. 2 sînt prezentate traseele fazelor pe taler, iar în tabelul 2 este dată o clasificare a **c.** cu talere.

Tabelul 2

Clasificarea coloanelor cu talere după modul de circulaţie a fazelor

Criteriul	Grupe de clasificare
Modul de circulaţie a fazelor pe talere	— în echicurent — în contracurent — în curent încrucişat
Modul de trecere a lichidului între talere	— coloane cu deversoare interioare — coloane cu deversoare exterioare — fără deversoare

Comparativ cu **c.** cu umplutură, **c.** cu talere au o flexibilitate mai mare în exploatare şi dispersarea fazelor este mai bună (tabelul 3). Dezavantajele **c.** cu talere constau în căderile de presiune comparabil mai mari, construcţia mai complexă, întreţinere dificilă, cost mai ridicat. Sînt preferate **c.** cu

Tabelul 3

Compararea performanţelor coloanelor cu talere şi umplutură

Tipul coloanei	Capacitate de separare	Eficienţă	Flexibilitate	Cădere de presiune	Cost
Cu talere cu clopote	5	3	1	3	4
Cu talere sită	4	2	3	3	1
Cu talere cu supape	3	1	1	3	3
Cu talere Perform	2	3	2	2	2
Cu umplutură Glitsch-grid	1	5	5	1	5

Note. 1. Performanţa scade de la 1 la 5.

2. Pentru tipurile citate de talere şi umplutură, v. *Taler*; *Umplutură*.

talere acolo unde fazele nu trebuie contaminate cu praf provenit din dezagregarea mecanică a corpurilor de umplere sau unde există pericolul colmatării umpluturii (de exemplu, de un precipitat).

C. *cu rafturi şi cu şicane* sînt utilizate la răcirea, umezirea sau absorbţia unor gaze uşor solubile. Condensatoarele barometrice sînt de multe ori c. cu rafturi. Rafturile sau şicanele sînt segmente de cerc, inele sau discuri care, montate pe înălţimea c., obligă fazele să urmeze un anumit traseu. Rafturile pot fi eventual perforate şi prevăzute cu margini de deversare. În fig. 3 sînt reprezentate asemenea amenajări. În c. din instalaţiile de cracare catalitică, unde gazele pot antrena particule de catalizator, sînt folosite c. cu rafturi înclinate, care se îmbîcsesc mai greu şi reţin mai bine praful de catalizator.

C. *cu elemente rotative* (fig. 4) sînt prevăzute cu arbori coaxiali c., pe care sînt montate palete, discuri etc., iar în spaţiile dintre aceste elemente sînt instalate talere sau umpluturi. Agitarea datorată rotirii arborelui intensifică procesele de transfer interfazic. C. cu elemente rotative sînt folosite în

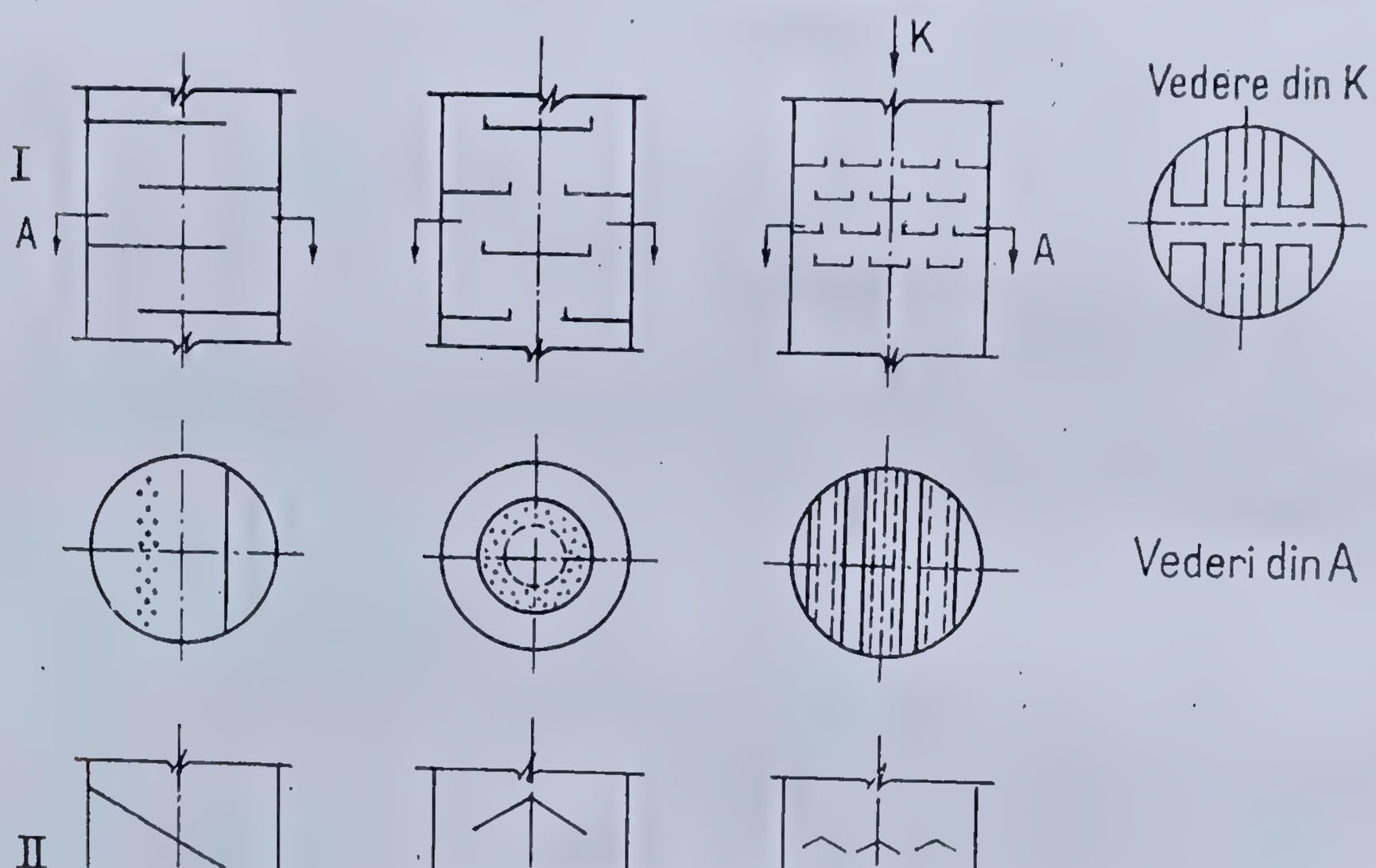


Fig. 3. Coloane cu rafturi şi cu şicane :
I — cu rafturi orizontale ; II — cu rafturi înclinate ; III — cu şicane : *a* — rafturi segment de cerc ; *b* — rafturi disc-inelare ; *c* — „polițe".

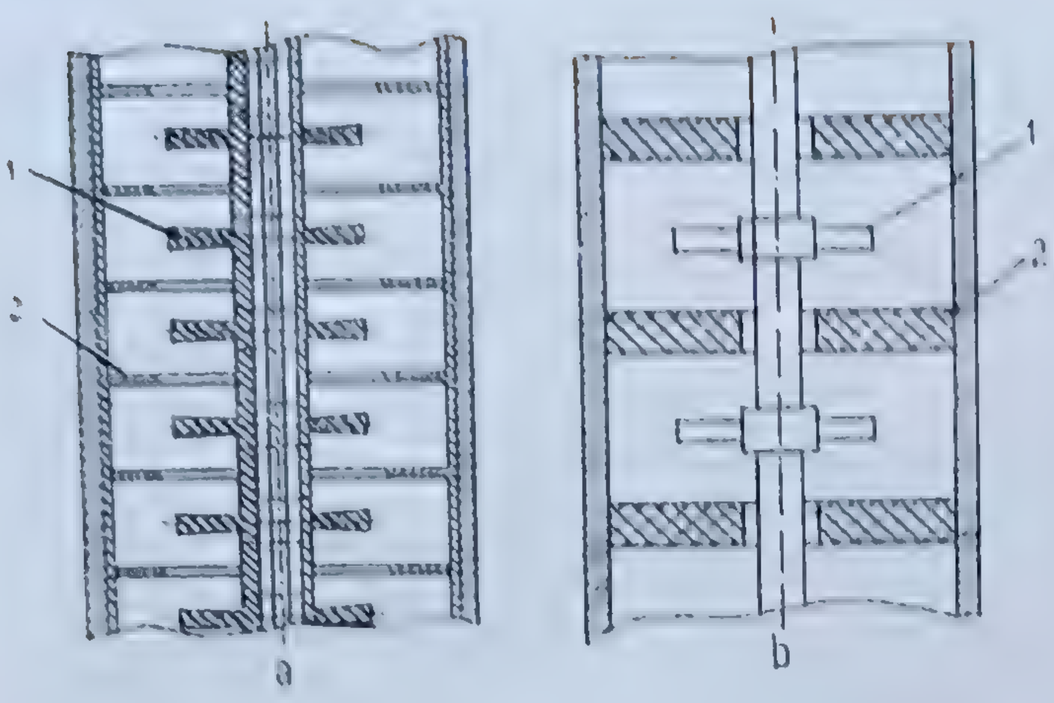


Fig. 4. Coloană cu elemente rotative:
a — cu discuri și secțiuni inelare: *1* — amestecătoare solidare cu arborele central mobil; *2* — inele sudate de peretele coloanei; *b* — cu umplutură între amestecătoare; *1* — arbore cu amestecătoare; *2* — segmente de umplutură.

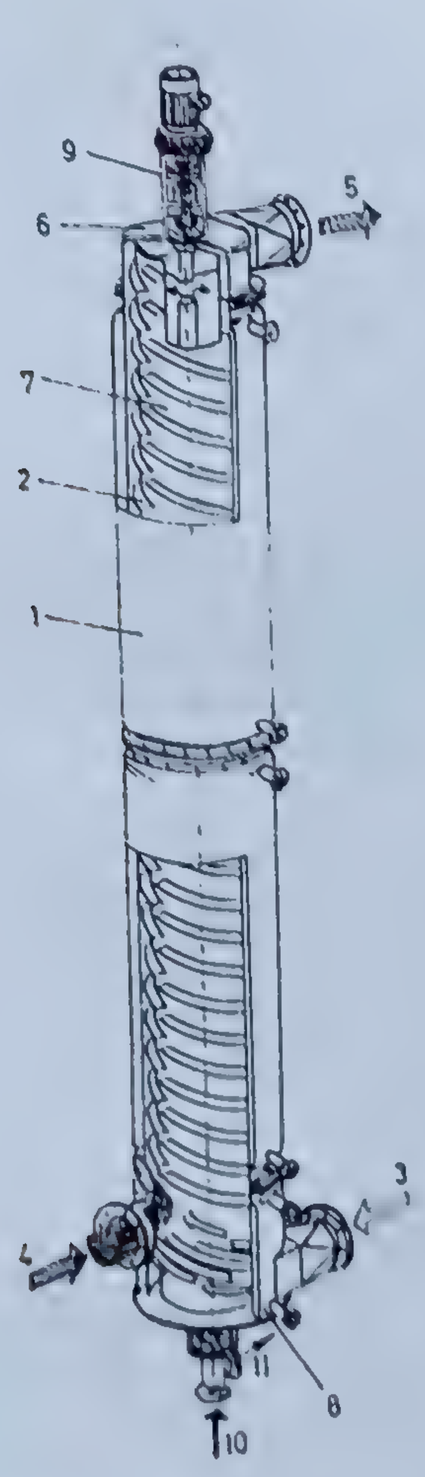


Fig. 5. Uscător tip coloană:
1 — manta încălzire; *2* — suprafața de dirijare a aerului; *3* — intrare aer cald; *4* — intrare solid umed; *5* — ieșire produs uscat și aer umed; *6* — capac; *7* — arbore; *8* — etanșare; *9* — reductor; *10* — intrare agent termic pentru încălzirea arborelui; *11* — ieșire agent termic pentru încălzirea arborelui.

operații de extracție (eventual împreună cu pulsarea unei din tre faze). Ele funcționează continuu, sînt aparate compacte, de eficiență ridicată. Un uscător pentru polietenă este prezentat în fig. 5. El este considerat c. datorită dimensiunilor geometrice. Aerul necesar uscării urmează o traiectorie elicoidală în jurul rotorului a cărui turație este de 1 — 10 rot/min.

Structura mecanică a c. cuprinde detalii privind amenajările c. ce nu au alt scop decît contribuția directă la realizarea operației unitare, și anume: dispozitive de prindere și susținere a umpluturilor și talerelor (suporți, grătare etc., sudate sau îmbinate demontabil); guri de vizitare, vizoare care permit accesul și observarea interiorului c.; suporți exteriori, dispozitive de ancorare, scări, pasarele; izolații termice; utilaje pentru intervenții, reparații, întreținere (scripeți, troliu, poduri rulante).

Calculul mecanic al c. evaluează greutatea aparatului și repartiția acestei greutăți pe înălțime, în exploatare și la încercare (cînd c. se umple, de obicei, cu apă). Eforturile mecanice se datoresc solicitărilor acestor greutăți la care se adaugă sarcinile eoliene și seismice. C. se verifică ori la sarcină eoliană, ori seismică (cea care este mai mare). Rezultatul calculului îl constituie numărul și dimensiunile șuruburilor de fundație și, eventual, caracteristica dispozitivelor de ancorare.

Bibl.: Benert, M., *Calculul și construcția utilajului chimic*, 2 vol., Ed. Tehnică, București, 1971; STAS 10101/2—75, *Acțiunea vîntului*; Dutkal, E. P., *Coloane cu umplutură în tehnologia chimică*, Ed. Tehnică, București, 1977; *Prescripții tehnice* C4—78, Ed. Tehnică, București, 1978; Jinescu, V. V., *Aparate tip coloană*, Ed. Tehnică, București, 1978; STAS 9315/1—80, *Acțiuni seismice*; Iordache, Gh. și alții, *Utilaje pentru industria chimică și petrochimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.

COLOANĂ CROMATOGRAFICĂ, sediul procesului de separare în metodele *cromatografiei de gaze* și *cromatografiei pe coloană* (v. și *Cromatografie*). Performanțele separării și astfel atingerea scopului propus (analitic, preparativ, măsurători fizico-chimice) depind de alegerea tipului de c.c., de operarea corectă și prepararea c.c. C.c. sînt, în general, de două tipuri: *umplute* (*uniform* și *neuniform*) cu material granulat și *capilare, cu film subțire* de lichid sau cu *strat subțire* poros. Materialele granulate sînt fie *suporți inerți* cu rolul de susținere a fazei staționare lichide, fie *faze staționare solide* de diverse tipuri. Pentru alegerea tipului de c.c. este necesar să se țină seama de: permeabilitatea, eficiența, capacitatea pentru probă și raportul de faze al c.c.

Permeabilitatea și curgerea fazei mobile. Faza mobilă, gaz sau lichid, este forțată prin c.c. cu *viteza liniară u* (cm/s) sau cu *debitul F* (ml/min), corelate prin relația:

$$F = u \cdot x \qquad (1)$$

în care x este secțiunea liberă a c.c. Se aplică o diferență între presiunea de intrare p_i și presiunea de ieșire p_e (de obicei atmosferică), *numită cădere de presiune*, Δp. În cazul cromatografiei de gaze, spre deosebire de cromatografia de lichide, ca urmare a compresibilității gazului purtător, are loc o variație de viteză a acestuia de-a lungul coloanei, cu atît mai mare cu cît raportul p_i/p_e, respectiv Δp este mai mare, astfel încît u (respectiv F) poate fi apreciată pe baza vitezei la ieșirea din coloană u_e, conform relației:

$$u = j u_e$$

în care:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_e)^2 - 1}{(p_i/p_e)^3 - 1} \qquad (2)$$

Viteza fazei mobile prin c.c. este funcție de Δp, lungimea l, vîscozitatea fazei mobile η și permeabilitatea specifică a

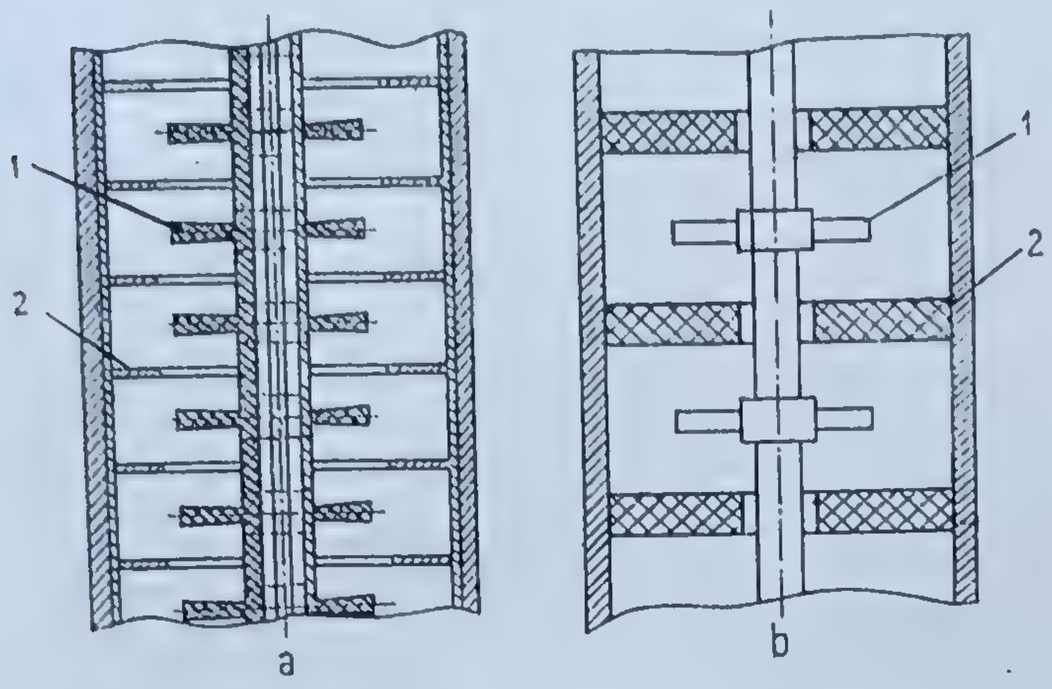


Fig. 4. Coloană cu elemente rotative :
a — cu discuri și secțiuni inelare ; *1* — amestecătoare solidare cu arborele central mobil ; *2* — inele sudate de peretele coloanei ; *b* — cu umplutură între amestecătoare ; *1* — arbore cu amestecătoare ; *2* — segmente de umplutură.

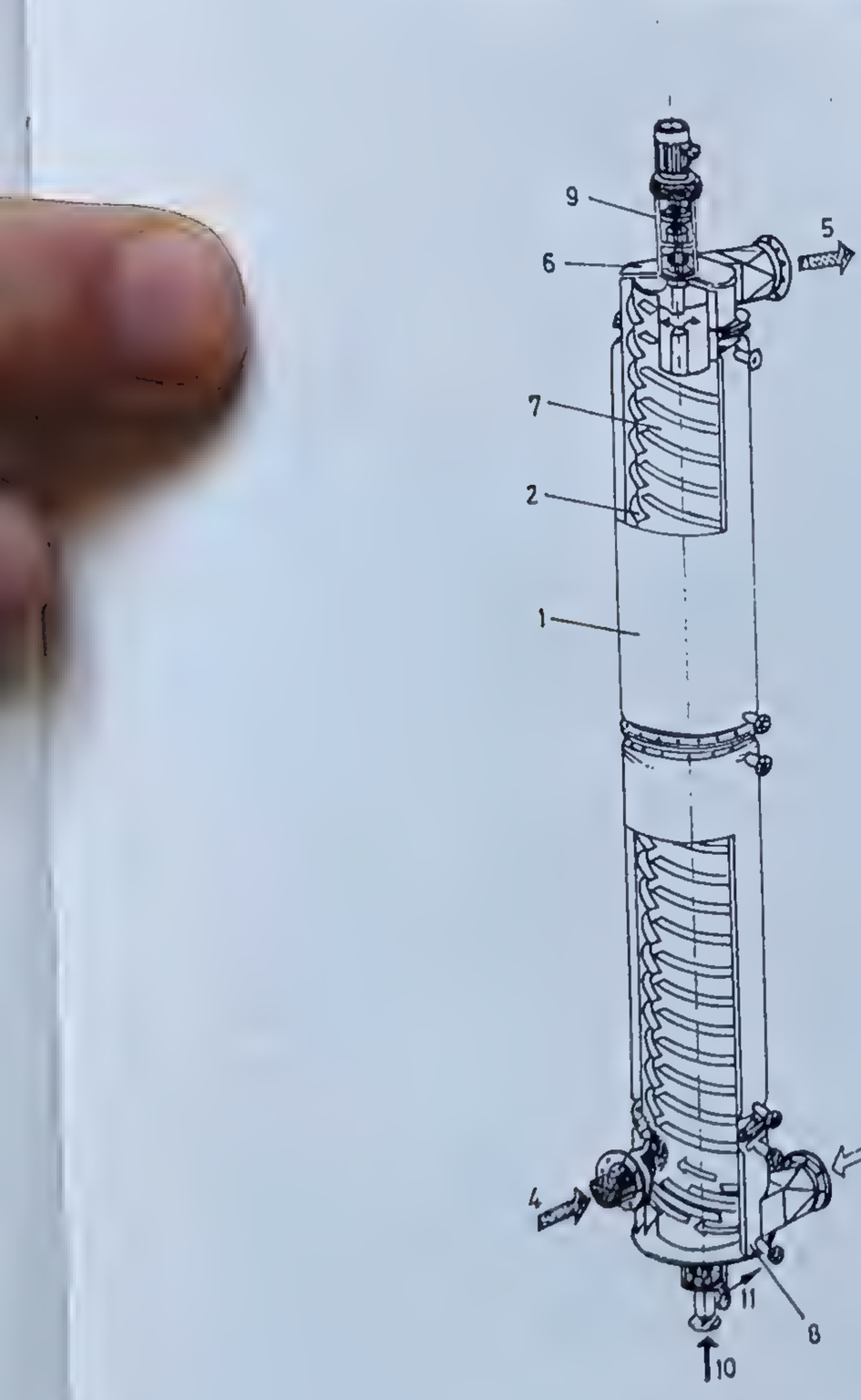


Fig. 5. Uscător tip coloană :
1 — manta încălzire ; *2* — suprafața de dirijare a aerului ; *3* — intrare aer cald ; *4* — intrare solid umed ; *5* — ieșire produs uscat și aer umed ; *6* — capac ; *7* — arbore ; *8* — etanșare ; *9* — reductor ; *10* — intrare agent termic pentru încălzirea arborelui ; *11* — ieșire agent termic pentru încălzirea arborelui.

operații de extracție (eventual împreună cu pulsarea uneia dintre faze). Ele funcționează continuu, sînt aparate compacte, de eficiență ridicată. Un uscător pentru polietenă este prezentat în fig. 5. El este considerat **c.** datorită dimensiunilor geometrice. Aerul necesar uscării urmează o traiectorie elicoidală în jurul rotorului a cărui turație este de 1—10 rot/min.

Structura mecanică a **c.** cuprinde detalii privind amenajări ale **c.** ce au alt scop decît contribuția directă la realizarea operației unitare, și anume : dispozitive de prindere și susținere a umpluturilor și talerelor (suporți, grătare etc., sudate sau îmbinate demontabil) ; guri de vizitare, vizoare care permit accesul și observarea interiorului **c.** ; suporți exteriori, dispozitive de ancorare, scări, pasarele ; izolații termice ; utilaje pentru intervenții, reparații, întreținere (scripeți, trolii, poduri rulante).

Calculul mecanic al **c.** evaluează greutatea aparatului și repartiția acestei greutăți pe înălțime, în exploatare și la încercare (cînd **c.** se umple, de obicei, cu apă). Eforturile mecanice se datoresc solicitărilor acestor greutăți la care se adaugă sarcinile eoliene și seismice. **C.** se verifică ori la sarcină eoliană, ori seismică (cea care este mai mare). Rezultatul calculului îl constituie numărul și dimensiunile șuruburilor de fundație și, eventual, caracteristica dispozitivelor de ancorare.

Bibl. : Renert, M., *Calculul și construcția utilajului chimic*, 2 vol., Ed. Tehnică, București, 1971 ; STAS 10101/2—75, *Acțiunea vîntului* ; Dutkai, E. P., *Coloane cu umplutură în tehnologia chimică*, Ed. Tehnică, București, 1977 ; *Prescripții tehnice* C4—78, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Jinescu, V. V., *Aparate tip coloană*, Ed. Tehnică, București, 1978 ; STAS 9315/1—80, *Acțiuni seismice* ; Iordache, Gh. și alții, *Utilaje pentru industria chimică și petrochimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.

COLOANĂ CROMATOGRAFICĂ, sediul procesului de separare în metodele *cromatografiei de gaze* și *cromatografiei pe coloană* (v. și *Cromatografie*). Performanțele separării și astfel atingerea scopului propus (analitic, preparativ, măsurători fizico-chimice) depind de alegerea tipului de **c.c.**, de operarea corectă și prepararea **c.c. C.c.** sînt, în general, de două tipuri : *umplute* (*uniform* și *neuniform*) cu material granulat și *capilare, cu film subțire* de lichid sau cu *strat subțire* poros. Materialele granulate sînt fie *suporți inerți* cu rolul de susținere a fazei staționare lichide, fie *faze staționare solide* de diverse tipuri. Pentru alegerea tipului de **c.c.** este necesar să se țină seama de : permeabilitatea, eficiența, capacitatea pentru probă și raportul de faze al **c.c.**

Permeabilitatea și curgerea fazei mobile. Faza mobilă, gaz sau lichid, este forțată prin **c.c.** cu *viteza liniară u* (cm/s) sau cu *debitul F* (ml/min), corelate prin relația :

$$F = u \cdot x \qquad (1)$$

în care x este secțiunea liberă a **c.c.** Se aplică o diferență între presiunea de intrare p_i și presiunea de ieșire p_e (de obicei atmosferică), *numită cădere de presiune*, Δp. În cazul cromatografiei de gaze, spre deosebire de cromatografia de lichide, ca urmare a compresibilității gazului purtător, are loc o variație de viteză a acestuia de-a lungul coloanei, cu atît mai mare cu cît raportul p_i/p_e, respectiv Δp este mai mare, astfel încît u (respectiv F) poate fi apreciată pe baza vitezei la ieșirea din coloană u_e, conform relației :

$$u = ju_e$$

în care :

$$j = \frac{3}{2}\,\frac{(p_i/p_e)^2 - 1}{(p_i/p_e)^3 - 1} \qquad (2)$$

Viteza fazei mobile prin **c.c.** este funcție de Δp, lungimea l, viscozitatea fazei mobile η și permeabilitatea specifică a

c.c., $B_0(cm^2)$, care este o caracteristică constructivă a c.c. Exprimînd această relație în raport cu Δp, care este limitat în practică de aparatul utilizat, se obține :

$$p = \frac{\eta \cdot l \cdot \varepsilon}{B_0} \cdot u \qquad (3)$$

unde $\varepsilon = 1$ pentru c.c. capilare și cca 0,4 pentru c.c. umplute uniform.

$$B_0(\text{c.c. capilare}) = d_c^2/32\,;\ B_0(\text{c.c. umplute}) = 0 \cdot d_p^2 \qquad (4)$$

în care d_c și d_p sînt diametrul interior al c.c., respectiv diametrul particulei, iar θ depinde de împachetarea umpluturii. Rezultă că permeabilitatea c.c. capilare, cu traseu nerestricționat de fază mobilă, este mai mare ca a c.c. umplute, iar c.c. capilare umplute prezintă un caz intermediar. Conform ecuației 3, sînt posibile diverse combinații practice convenabile între Δp, l și u, în funcție de permeabilitatea c.c. rezultînd importanța utilizării fazelor mobile de viscozitate joasă care permit viteze mari. Modificările permeabilității și consecințele practice, pentru cîteva exemple, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Permeabilitatea unor coloane cromatografice în cromatografia de gaze

Coloana	$B_0 \cdot 10^{-7}$ cm²	$\Delta p/l$ atm/m	l_{max} m	F_{optim} ml/min
umplută analitică $d_p = 0{,}10-0{,}15$ mm $d_c = 2-4$ mm	1	1	5	20—50
capilară umplută $d_p = 0{,}10-0{,}15$ mm $d_c = 0{,}5-1$ mm	10	0,5	10	5—10
capilară cu film subțire, $d_c = 0{,}25$ mm	195	0,01	>100	1—2
umplută analitică, $d_p = 0{,}15-0{,}18$	2—3	0,5—1	5	20—50
0,35—0,47	10	0,2—0,5	10	50—100
0,50—0,59	21			
capilară cu film subțire, $d_c = 0{,}1$ mm	31	0,05—5	1—10	0,05—0,1
$d_c = 0{,}5$ mm	780	0,005—0,1	>100	2—10

Se remarcă posibilitatea creșterii importante a lungimii coloanelor capilare (și cu aceasta a eficienței de separare), la o cădere de presiune mai mică față de coloanele umplute, ceea ce reprezintă avantajul esențial al primelor. *Eficiența* c.c., respectiv numărul de talere al c.c. (N) și înălțimea talerului (H) au fost definite anterior (v. *Cromatografie*). Eficiența c.c. este puternic dependentă atît de natura fazei staționare, a fazei mobile și de temperatură (care se mențin constante în comparațiile între c.c.), cît și de caracteristicile c.c. și de viteza liniară (u). Deși există deosebiri marcante între cromatografia de gaze și lichide, datorită diferenței de 4—6 ordine de mărime ale coeficienților de difuzie în faza mobilă, principiile generale care guvernează lărgirea zonelor sînt aceleași. Rezultatul obținut permite o orientare generală pentru alegerea condițiilor de lucru și explicarea fenomenelor. Experimental, pe o c.c. dată se evidențiază o dependență a înălțimii talerului H de viteza fazei mobile u care, în formă generală, corespunde pentru c.c. analitice în cromatografia de gaze cu :

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu, \qquad (5)$$

în care

$$C = C_S + C_M + C_{MS}, \qquad (6)$$

iar în cromatografia de lichide, cu :

$$H = \frac{B}{u} + (C_S + C_{MS})\,u + \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{C_M u}\right)^{-1}. \qquad (7)$$

Termenii ecuațiilor 5—7 reprezintă contribuții la H aduse de diverse mecanisme de lărgire a maximului cromatografic. Aceștia și principalele dependențe de interes practic sînt rezumate în tabelul 2. Constantele de proporționalitate din expresiile termenilor neexplicitați în tabelul 2 depind de uniformitatea de umplere, configurația umpluturii și constanta de capacitate k. Eficacitatea c.c. poate fi mărită, pe de o parte, prin lungirea ei, cînd intervin ca factori limitatori : creșterea duratei de analiză ; căderea de presiune Δp și efectul mecanismelor de retenție parazite (de exemplu adsorbția pe suport în cromatografia gaz-lichid), iar pe de altă parte acționînd asupra c.c. și parametrilor de lucru pentru a obține H *cît mai redus*, respectiv *eficiența pe unitatea de lungime a* c.c., N/l (egală cu H^{-1}) *cît mai mare*. Pentru o c.c. dată se acționează, în primul rînd, prin intermediul vitezei și naturii fazei *mobile*. Ca urmare a formei diferite a curbelor $H = f(u)$ în cromatografia de gaze și lichide apar diferențe în optimizarea c.c. respective. În *cromatografia de gaze*, curba $H = f(u)$ prezintă un minim (fig. 1 a), ceea ce înseamnă că eficiența maximă se obține la u_{optim}. La viteze mai mici ca u_{optim} (total nerecomandate), este dominant termenul B/u, în timp ce la viteze mai mari, contribuția sa scade pînă la anulare, la $u_{practic} \approx 2u_{optim}$. Cînd termenul C este mic, acesta determinînd înclinarea ramurii curbei spre u mari, se poate lucra mai rapid, fără a afecta prea mult eficiența, mărind viteza pînă la $u_{practic}$. Creșterea vitezei u peste această valoare nu are sens, deoarece dependența H de u devine liniară, iar pe de altă parte crește Δp cu efecte nefavorabile (accentuează gradientul de viteză pe coloană făcînd ca numai o parte din ea să lucreze eficient). În cromatografia de gaze apare o varietate de situații prin prezența și ponderea relativă a celor 5 tipuri de contribuții la lărgirea maximelor (v. tabelul 2), în funcție de tipul coloanei și al umpluturii utilizate, dintre care două extreme sînt reprezentate de c.c. capilare, cu film subțire, unde lipsesc termenii A, C_{MS}, iar C_S este foarte mic (ceea ce le face foarte eficiente). C.c. umplute, cu procentaj mare de fază lichidă, unde termenul C este foarte mare și dominat de C_S sînt cele mai puțin eficiente. Astfel, natura fazei mobile (prin D_M—v. tabelul 2) influențează, în aceste cazuri, diferit valoarea H_{min} și înclinarea ramurii spre u mari pe curba $H = f(m)$. Pentru c.c. umplute conținînd multă fază lichidă, eficiențele optime obținute cu gaze cu difuzivitate mică (azot, argon) sînt sensibil mai favorabile decît cu hidrogen și nu este avantajoasă creșterea vitezei peste u_{optim}. Pentru c.c. capilare, eficiențele la u_{optim} sînt practic la fel pentru azot, argon, hidrogen, cu u_{optim} mai mare pentru hidrogen, iar pe de altă parte înclinarea redusă a curbei acestuia dominată de C_M pentru u mari permite lucrul la $u_{practic}$, cu obținerea eficientă a unor viteze mari de analiză. În *cromatografia de lichide*, forma dependenței $H = f(u)$ este diferită față de cromatografia de gaze (fig. 1b), datorită coeficienților de difuzie D_M mult mai mici în lichid decît în gaz, care duc la creșterea foarte mare a C_M și C_{MS} față de ceilalți termeni (tabelul 2); B/u devine neglijabil, astfel încît, în condițiile întîlnite în practică, nu se atinge minimul curbei, iar A și $C_M u$ nu mai sînt dependente, provocînd aplatizarea acesteia spre viteze mari. Pentru mărirea eficienței ar trebui micșorată viteza fazei mobile, respectiv crescut timpul de analiză, care este calea aleasă uneori în cromatografia de lichide clasică pe c.c. închisă sau deschisă. Din examinarea dependențelor diverșilor termeni la lărgirea maximului (tabelul 2), rezultă că H mai poate fi redus și prin : micșorarea *dimensiunii particulelor de umplutură* d și/sau a *diametrului coloanei*, de ceea ce s-a realizat în practică

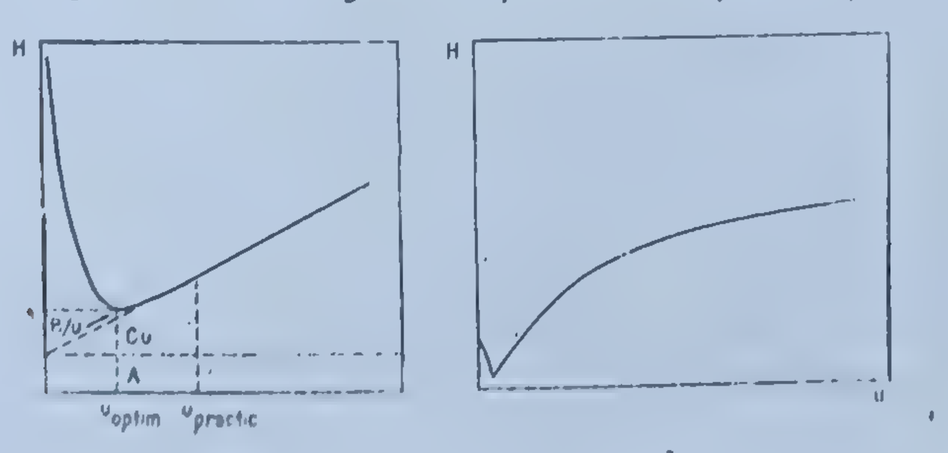
Tabelul 2

Mecanisme de lărgire a maximului şi factori care determină înălţimea talerului teoretic (ecuaţiile 5—7)

(d_p — diametrul particulei; d_c — diametrul coloanei; d_f — grosimea filmului de fază staţionară lichidă; D_M, D_S — coeficienţii de difuzie ai componentului în fazele mobilă şi respectiv staţionară; t_a — timpul de desorbţie din faza staţionară)

Nr. crt.	Termen în ecuaţiile 12—14	Semnificaţia	Cauza apariţiei	Proporţional cu	Observaţii
1	A	difuzie turbulentă	neuniformitatea vitezelor de curgere prin umplutură	d_p	absent la c.c. capilare
2	B/u	difuzie longitudinală	difuzie moleculară în faza mobilă pe direcţia longitudinală	D_M	foarte mic în cromatografia de lichide; mic la viteze peste u_{optim} în cromatografia de gaze;
3	$C_S u$	rezistenţa la transferul de masă în faza staţionară	viteza finită a procesului de sorbţie/desorbţie în faza staţionară	t_a $\frac{d_f^2}{D_S}$	mic în cromatografia de lichide; absent în cromatografia de excluziune; mic la coloane cromatografice capilare;
4	$C_M u$	rezistenţa la transferul de masă în faza mobilă	viteza finită a procesului de difuzie în faza mobilă pe direcţia radială, spre şi dinspre faza staţionară datorită profilului de curgere laminară		pondere redusă la c.c umplute în raport de faze β mic (încărcare mare cu fază staţionară)
			coloane cromatografice umplute:	$\frac{d_p^2}{D_M}$	
			coloane cromatografice capilare:	$\frac{d_c^2}{D_M}$	
5	$C_{MS} u$	rezistenţa la transferul de masă în faza mobilă staţionară din pori	viteza finită a procesului de difuzie în faza mobilă din pori	$\frac{d_p^2}{D_M}$	absent la coloane capilare şi umpluturi neporoase dominant în cromatografia de excluziune

trecînd de la c.c. umplute la c.c. microumplute, de la c.c. capilare cu d_c mediu la d_c mic, de la cromatografia pe c.c. clasică la cea modernă de înaltă performanţă, ceea ce are însă drept contrarevers, creşterea Δp şi a dificultăţilor de umplere a c.c. Pînă la un punct, s-au găsit totuşi soluţii tehnice avantajoase prin *reducerea grosimii filmului de fază staţionară*,



a b

Fig. 1. Dependenţa $H = f(u)$:
a) în CG; b) în CL

atît lichidă (cînd apare limitarea prin activitatea adsorbtivă a suportului), cît şi solidă (prin utilizare de materiale superficial poroase sau de microparticule poroase), care permite atingerea rapidă a transferului de masă în şi din faza staţionară şi respectiv faza mobilă staţionară din pori; şi, de asemenea, prin *creşterea uniformităţii de umplere* şi perfecţionarea materialelor cu formă, rezistenţă mecanică, domeniu îngust de dimensiuni a particulelor etc.

Capacitatea pentru probă a c.c. reprezintă cantitatea maximă de probă care poate fi injectată în c.c., fără a duce la o micşorare mai mare de 10% a eficienţei, fiind cunoscut faptul că o probă prea mare produce un maxim lărgit, distorsionat. Se poate arăta că aceasta estdirect proporţională cu $\sqrt{l}, d_c^2$ şi cu cantitatea de fază staţionară din c.c. Tehnicile de creştere a eficienţei prin micşorarea grosimii filmului de fază staţionară (procentajul de fază lichidă pe suport), utilizarea umpluturilor peliculare, a coloanelor capilare cu diametru mic etc. duc şi la micşorarea capacităţii pentru probă, după cum rezultă din tabelul 3, ceea ce are drept consecinţă necesitatea utilizării

Tabelul 3

Capacitatea pentru probă a coloanelor în cromatografia de gaze, pe component

Tipul coloanei	
preparativă de laborator (d_c pînă la 20 mm)	mg—g
analitică umplută	1—100 μg
microumplută	100—1 000 ng
capilară umplută	
capilară cu strat subţire	30—300 ng
capilară cu film subţire	
d_c mare	5—100 ng
d_c mediu	2—50 ng
d_c mic	sub 1—2 ng

unor detectori mai sensibili şi a unor tehnici de injecţie speciale. În cromatografia preparativă, se iau măsuri de mărire a capacităţii pentru probă, în special prin mărirea diametrului coloanei. *Raportul de faze al coloanei* (β) reprezintă raportul

dintre volumul fazei mobile și volumul sau suprafața fazei staționare. β poate varia considerabil cu tipul coloanei și materialul de umplutură utilizat. Nu există metode universale de alegere a c.c., dar aspectele de mai sus, alături de criteriile de alegere ale fazelor staționare și suporților, precum și aspectele legate de selectivitate pot da cîteva proceduri generale. Astfel, dacă s-au ales faza staționară și faza mobilă, și s-a efectuat o tatonare experimentală, maximul compusului de determinat trebuie să se încadreze bine pe cromatogramă. Se conturează în acest fel valoarea necesară a raportului de faze β care determină tipul coloanei. Pe de altă parte, ținînd seama și de numărul de talere necesar pentru separare, care determină lungimea coloanei (deoarece majoritatea coloanelor analitice uzuale indiferent de tip au cca 1000—2000 talere/m), se va alege c.c. cu cea mai bună permeabilitate, care asigură parametrii de mai sus, în condițiile instrumentale date.

C.c. *pentru cromatografia de gaze*

C.c. *umplute convenționale analitice* cu particule poroase (avînd $d_p > 150$ pm), fie adsorbenți, fie umpluturi pentru cromatografia gaz-lichid cu suporți diatomitici, sînt utilizate în peste 70—80% din aplicații din motive de aparatură și pentru că sînt ușor de preparat și manipulat. Pe de altă parte, aceste c.c. sînt deosebit de avantajoase în analiza gazelor și compușilor foarte volatili, deoarece pot fi încărcate cu multă fază staționară (prezintă cel mai mic raport de faze β, dintre c.c. pentru cromatografia de gaze). În acest scop se utilizează 20—30% fază staționară pe suport diatomitic adecvat sau adsorbenți cu suprafață specifică mare (polimeri poroși, silicagel etc.) în coloane de 5—10 m și aproape de limita de Δp a instrumentului. Pentru majoritatea analizelor însă se folosește 3—10% fază staționară cu precauții deosebite la inerția suportului la încărcările mici. În cazul mediu se folosesc c.c. de 2—3 m, $d_p = 150-180$ μm (80/100 mesh) cînd Δp ajunge pînă la 3 atm.

Numărul total de talere realizat este de ordinul a 2 000 — 10 000 (cca 2000 talere/m), iar viteza de analiză pentru cazul mediu de 5—30 talere efective pe secundă; debitul optim este de ordinul a 10—16 ml/minut, corespunzător cu $u =$ 4—7 cm/s.

C.c. *microumplute* cu particule poroase, $d_p = 30-100$ μm, pot realiza pînă la 5—10 000 de talere pe metru, iar cele cu d_p sub 10 μm chiar 45 000 talere/m, dar cu prețul unei căderi de presiune de pînă la peste 20 atm/m. Astfel, pe aparatele obișnuite, nu se pot adapta lungimi mai mari de 0,5—1 m. C.c. *preparative* de laborator, cu d_c pînă la cca 20 mm, se pot obține cu o eficiență destul de bună, de ordinul $H = 1$ mm, deci cca 1000—2000 talere, pentru 1—2 m lungime, și se umplu cu 10—20% fază staționară pe suport de granulație relativ mare.

C.c. *preparative semi-industriale și industriale* necesită procedee speciale de umplere, altfel eficiența lor scade la 200—250 talere/m.

C.c. *umplute cu bile de sticlă*, cu film subțire de lichid, se folosesc la analiza compușilor greu volatili, la temperaturi relativ joase, ca urmare a unui raport mare de faze (β), asemănător cu al c.c. capilare. Aceste c.c. nu acceptă mai mult de 0,5—2% fază staționară (suprafața specifică extrem de mică). Bilele cu strat subțire sînt promițătoare pentru analize rapide de gaze.

C.c. *capilare umplute* (sînt umplute neuniform) prezintă doar 25—50% din densitatea de umplere a c.c. convenționale cu permeabilitate de 10 ori mai mare și capacitate pentru probă relativ mare. Lungimea coloanei este de 2—50 m, eficacitatea totală pînă la 40—50 000 talere.

C.c. *capilare cu film subțire de lichid* au pătruns din ce în ce mai mult în practica de rutină, acoperind în prezent circa 20% din aplicațiile analitice. Se folosesc tuburi de sticlă sau de silice topită, de 10—150 m, cu *secțiune deschisă, nerestricționată* față de curgerea gazului purtător, cu film subțire uniform de fază staționară lichidă pe peretele interior. Ele sînt caracterizate printr-o mare permeabilitate, ceea ce permite ca la Δp *mici* să se poată folosi *lungimi de 10—100 ori mai mari* ca ale c.c. umplute. Pentru N/l apropiate sau ceva mai mari ca a celorlalte c.c. (de ordinul a 2 500 talere/m) se pot obține cu ușurință 50—60 000 de talere pe o coloană de 20—25 m și peste 100 000 de talere pe o coloană de 50 m la Δp de 0,5—0,6 atm.

C.c. capilare de silice topită produc curent 3 500—4 000 de talere/m. În afara acestui avantaj esențial, care permite o *înaltă eficiență și rezoluție*, c.c. capilare sînt caracterizate și de *rapoarte de fază* β *mari* (în mod curent de 100—400 și chiar peste 1 000 la d_c mare), deoarece filmul de lichid are o grosime de 0,05—0,5 μm, iar d_c variază între 0,2 și 0,8 mm. Se pot analiza deosebit de avantajos, la temperaturi mult mai mici decît pe c.c. convenționale, compuși greu volatili și foarte polari, adesea termolabili. De asemenea le sînt caracteristice *viteze mari de analiză*, deoarece prezintă u_{optim} mai mare și curbe $H = f(u)$ aplatizate spre u mari, permițînd lucrul la $u_{practic}$, mai ales cu gaz purtător hidrogen. Cantitatea mică de fază staționară din c.c. conduce la *capacitate redusă pentru probă*, care pînă la un punct este un dezavantaj, deși a stimulat o serie de progrese importante pe linia detectorilor sensibili. Viteza mare de analiză, eficacitatea ridicată și înalta inerție a sistemului permit *sensibilități* de analiză mari, raportul semnal/zgomot de 20—100 ori față de c.c. umplute. *Stabilitatea termică* a fazelor staționare pe suprafața dezactivată a sticlei sau pe silice este mai bună, iar introducerea *fazelor staționare legate de perete* și reticulate pentru îmbunătățirea rezistenței la solvenți în procedeele de injecție „fără divizare" și „pe coloană" a dus concomitent și la extinderea domeniului de temperatură pînă peste 300—350°C.

C.c. *capilare cu film subțire* de d_c^{mic} sub 0,2—0,1 mm pot prezenta eficiențe de 4 000—40 000 talere/m și peste 1 000 000 talere în total, dar pentru cazurile extreme, Δp poate ajunge la 5 atm/m, debitul scăzînd la sub 0,1 ml/min. Capacitatea pentru probă este de ordinul pg iar maximele, se succed la mai puțin de 1 s, ceea ce pune condiții tehnice care nu le conferă șansa de a ajunge în analiza de rutină.

C.c. *capilare cu strat subțire* de adsorbant sau suport inert diatomitic impregnat cu fază staționară prezintă avantajele îmbinării unei capacități pentru probă destul de mari, care permite injecția directă și folosirea unei aparaturi mai puțin pretențioase, cu o eficiență și viteză ridicată; pe de altă parte, prezintă interes posibilitățile de utilizare în cromatografia gaz-solid, stratul subțire fiind alumină, silice sau negru de fum grafitat.

C.c. *pentru cromatografia de lichide*

C.c. *pentru cromatografia pe* c.c. *clasică* sînt c.c. umplute uniform cu particule mai mari ca 75 μm, analitice sau preparative, cu lungimea de 20—100 cm. Ele sînt utilizate la presiune joasă, pînă la cca 2 atm, mai mult în scop preparativ și de preseparare, dar și analitic, cînd materialele de umplutură nu rezistă la presiune mare (celuloză, materiale tip Sephadex, agaroză, rășini schimbătoare de ioni cu reticulare mică etc.). Ele prezintă eficiență scăzută și durată mare (N/t cca 0,01), datorită difuziei foarte lente a componenților în faza mobilă lichidă și viscozității mari a acesteia. Condiția esențială pentru separare este astfel o selectivitate mare a sistemului fază staționară/fază mobilă.

C.c. *pentru cromatografia pe coloană de înaltă performanță* (înaltă presiune). C.c. *umplute uniform* analitice folosite uzual ($d_c = 1-6$ mm, $L = 0{,}1-6$ m) sînt de două tipuri principale, după materialul utilizat pentru umplutură: cu *particule poroase* și cu *particule superficial poroase*. Acestea prezintă un diametru suficient de mic al particulelor, încît să reducă per ansamblu valoarea înălțimii talerului și o grosime a stratului poros (în cazul particulelor poroase egală cu d_p) suficient de mică încît să micșoreze căile de difuzie

inter- și intra-particulă (în faza mobilă și faza staționară poroasă), crescînd astfel viteza proceselor de transfer de masă comparativ cu cromatografia pe c.c. clasică. C.c. sînt utilizate la presiuni mari (30—480 atm), care permit atingerea unor viteze relativ mari ale fazei mobile (oricum mai mici decît în cromatografia de gaze), u pînă la 10—15 cm/s, F pînă la maxim 200 ml/h. C.c. *cu particule poroase* pot fi umplute cu particule sub 30—40 μm, dar cele mai avantajoase și utilizate sînt cele cu particule sub 5—10 μm, numite și *microparticule poroase*. Această micșorare accentuată a valorii d_p duce la eficiențe foarte mari, de ordinul a 50—100 000 talere/m ($H = 0{,}01-0{,}02$ mm). Eficiența mare se obține numai cu condiția unei umpleri uniforme. Ca urmare a suprafeței specifice mari a particulelor poroase ($S = 200-400$ m²/g), capacitatea lor pentru probă este mare, astfel încît condițiile instrumentale sînt relativ mai puțin riguroase decît la umpluturile superficial poroase.

C.c. *cu particule superficial poroase* sau *peliculare* sînt umplute cu bile cu miez dur, $d_p = 30-50$ μm, la a căror suprafață se află un strat poros cu grosimea 1/30—1/40 din d_p, în scopul scurtării căilor de difuzie. Eficiența obținută cu asemenea particule este de cca 5 ori mai mare decît cea corespunzătoare unor particule poroase de aceeași dimensiune, dar comparativ cu microparticulele poroase este mai mică.

Capacitatea pentru probă este mai mică, deoarece suprafața specifică este redusă. Ele se umplu uniform prin procedee uscate, deoarece au d_p suficient de mare, sînt sferice, netede; au densitate mare de umplere; prezintă rezistență mecanică. C.c. *preparative* cu particule poroase mici, de suprafață specifică mai mare, permit capacități pentru probă mai mari (mg—g) cu eficiențe asemănătoare c. c. analitice.

C.c. *microumplute*, de diametru sub 1 mm, cu particule poroase sub 2 μm, dezvoltă căderi de presiune foarte mari, astfel încît lungimea lor este 0,1—5 m. Eficiența lor este de peste 100 000 de talere/m, astfel încît se pot realiza fie separări foarte dificile, fie, utilizînd c.c. foarte scurte prezintă viteze mari de analiză, sensibilitate mult mai mare (de 50—100 ori) decît cele cu microparticule poroase, discutate anterior. Au un consum de materiale (fază staționară și mobilă) de 50—100 ori mai mic. Problemele instrumentale ridicate de debitele foarte mici, ~10 μl/min și capacitățile mici pentru probă, au fost rezolvate în ultimii 3—4 ani. C.c. *ultramicroumplute* reduc cu încă un ordin de mărime diametrul c.c. și d_p, astfel că lungimea lor nu poate depăși 0,5 m din cauza Δp foarte mari; debitele de fază mobilă scad la 0,5—1 μl/min, la fel ca și proba maxim admisă, astfel încît problemele instrumentale nu pot fi rezolvate în condiții de rutină. C.c. *capilare umplute neuniform*, cu d_c 0,05—0,1 mm, d_p de ordinul 5—10 μm, asigură permeabilitatea mai mare decît c.c. cu microparticule poroase, deci $l = 10-30$ m. C.c. *capilare* cu diametru foarte mic, $l = 10-50$ m, asigură de asemenea eficiențe totale foarte mari printr-o permeabilitate mare. Condițiile experimentale pentru utilizarea lor în analizele de rutină sînt însă departe de a fi rezolvate. (V. și *Cromatografie*).

Bibl.: Ettre, L. S., *Open Tubular Columns in Gas Chromatography*, Plenum Press, New York, 1965; Krucera, P., *Microcrolumn High-performance Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

COLOCAȚIE v. REZOLVARE A MODELELOR MATEMATICE

COLODIU, soluție eterică-alcoolică de nitrat de celuloză. Se folosește în chirurgie pentru fixarea pansamentelor, în vederea protejării plăgilor. V. și *Celuloză*, *Nitrat de celuloză*.

COLOFONIU, rășină naturală separată ca reziduu la distilarea rășinii brute produsă de conifere din familia *Abietaceelor*, în special de genul *Pinus* (pin). Speciile de conifere care se exploatează pentru extragerea rășinii brute sînt: *Pinus sylvestris* și *Pinus Siberia* (în U.R.S.S), *Pinus longifolia* (în China și India), *Pinus pinaster*, *Pinus maritima* și *Abies pectinata* (în Europa) și *Pinus palustris*, *Pinus elliott* (în S.U.A.). Aceste conifere produc în scoarță o secreție de cicatrizare a rănilor naturale sau provocate, destinată să înlocuiască coaja, pentru a proteja arborele contra putrezirii. Aceste secreții, numite oleo-rezine sau rășini brute, sînt amestecuri de uleiuri eterice, cu formula brută $C_{10}H_{16}$ (α-pinen, β-pinen, Δ-carene), camfen $C_{11}H_{18}OH$, sescviterpene $C_{15}H_{24}$ și acizi mono- și dicarboxilici izomeri, cu formula brută $C_{20}H_{30}O_2$, de tipul acidului abietic și pimaric dextrogir și levogir — denumiți acizi rezinici. Din rășinile brute se obțin 20—25 % ulei eteric, numit ulei sau esență de terebentină, și 70—75 % c., restul fiind apă, impurități insolubile, lemn și nisip. Compoziția chimică și proprietățile fizice și chimice ale rășinii brute și ale c. diferă în funcție de specia de conifere, de zona geografică și de procesul de obținere. C. conține 90—95 % acizi rezinici și 5—10 % substanțe neutre: hidrocarburi, esteri, alcooli terpenici.

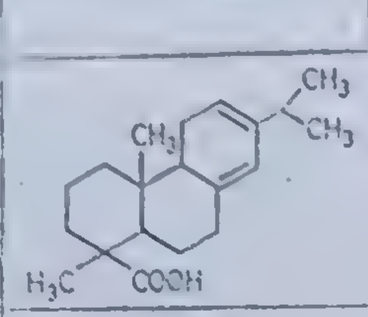
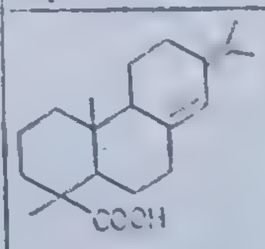
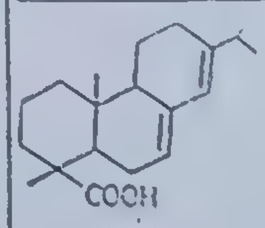
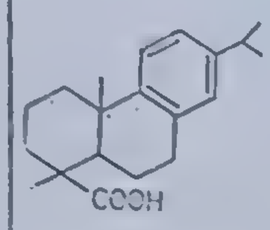
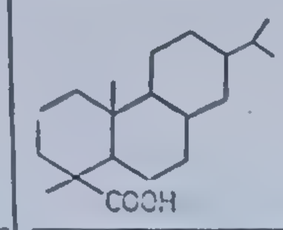
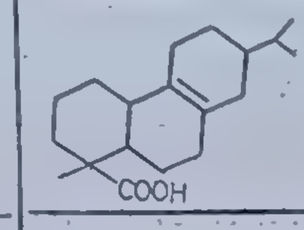
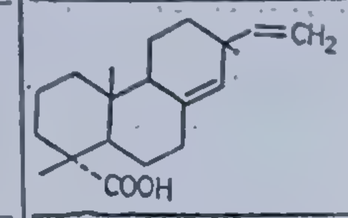
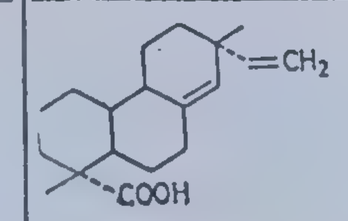
Clasificarea c., în funcție de procedeul de obținere:
— C. de rezinaj, obținut din rășina brută secretată de conifere, în urma inciziilor provocate sau în urma rănilor naturale;
— C. din lemn și rădăcini;
— C. din distilarea uleiului de tall, obținut ca produs secundar la prelucrarea lemnului în industria hîrtiei la procedeul sulfat (v. și *Ulei de tall*), denumit c. de tall.
Principalii acizi rezinici conținuți în rășina brută și în diferite tipuri de c. se prezintă în tabelul 1.
Compoziția acizilor rezinici din rășina brută diferă de cea a c.; în timpul distilării o mare parte a acidului levopimaric se izomerizează în acid abietic mai stabil.

Proprietăți fizice și chimice. C. este un produs casant, culoarea variind de la roșu la culoarea chihlimbarului. În funcție de culoare și transparență, sorturile comerciale se împart în mai multe categorii, notate cu un sistem alfabetic, conform standardului american. Litera D corespunde tipului celui mai închis, iar X — tipului celui mai deschis. C. de rezinaj european, mai deschis decît X, se notează cu Y, AA, AAA — pînă la 6 A. C. este solubil în hidrocarburi aromatice, alifatice, terpenice și clorurate, esteri și glicoleteri. Este insolubil în apă; p.t. inel și bilă 60—80°C. La încălzire, c. devine lipicios. Rotație specifică + 11°; D_4^{20} 1,067; n_D^{20} 1,543; p. inflamabilitate 216°C (STAS 5481-77); indicele de aciditate 140—175 mg KOH/g; indicele de saponificare 150—180 mg KOH/g; cenușă max. 0,1 %.

Metode de obținere. C. de rezinaj. Rășina de conifere se colectează de la arborii în care s-au făcut incizii la o adîncime de aprox. 1 cm, lățime 10 cm și lungime 50—60 cm. Rezinarea se stimulează prin introducerea în incizii a unor soluții acide (HCl 25 %, H_2SO_4 50 %) sau a unor paste acide. Se recoltează în medie 2—3 kg/an rășină de la un arbore. Exploatarea unui arbore cu 3—4 incizii durează peste 10 ani. Se colectează și rășina provenită din scurgeri naturale. Prelucrarea rășinii brute pentru obținerea uleiului de terebentină și a c. se face prin: diluare cu ulei de terebentină și sedimentarea nisipului, filtrare pentru îndepărtarea impurităților (ace de pin, bucăți de lemn), spălare cu apă caldă pentru eliminarea acidului în cazul în care acesta s-a utilizat la stimularea rezinării și distilare sub vid sau antrenare cu vapori de apă, prin care se separă ca distilat uleiul de terebentină și ca reziduu c. Pentru obținerea unui c. de calitate superioară acesta se purifică prin extracție cu solvenți, ca benzină, white-spirit, benzen, tratare cu pămînturi decolorante, distilarea solventului. În R. S. România se obține ulei de terebentină și c. prin extracție cu benzină din rășina brută de molid și pin (STAS 9275/1-72), rezultată din rezinaj artificial sau din scurgeri naturale. Procesul tehnologic comportă: concasarea rășinii brute, extracție cu benzină, timp în care are loc și eliminarea azeotropă a apei, filtrarea extractului pentru îndepărtarea impurităților mecanice, distilarea benzinei din extract cu menținerea temperaturii în blaz de maxim 115°C

Tabelul 1

Principalii acizi rezinici, conținuți în rășina brută, în colofoniu de rezinaj, în colofoniu de rădăcini și în colofoniu de tall

Denumirea acidului rezinic	Structura acidului rezinic	Interval de topire °C	Acid rezinic, % conținut în:			
			Rășina brută	Colofoniu de rezinaj	Colofoniu de rădăcini	Colofoniu de tall
Acid levopimaric		150—152	30—50	0,1—15	0,1	—
Acid neoabietic		167—169	15—20	10—60	cca 10	10—20
Acid abietic		173—175	5—10	10—40	cca 30	30—40
Acid dehidroabietic		171—173	1	1—10	5—25	5
Acid tetrahidroabietic		—	1	1	14	14
Acid dihidroabietic		—	4	4	14	14
Acid izodextropimaric		217—219	S	S	S	S
Acid dextropimaric		162—164	S	S	S	S

și în final separarea uleiului de terebentină prin antrenare cu vapori de apă, temperatura din blaz menținîndu-se la finele distilării la 15—155°C, pentru a nu se închide c. la culoare, după care urmează descărcarea c. din blaz.

C. din rădăcini și lemn de conifere. Buturugile bătrîne ușor de dezrădăcinat din pădurile exploatate, avînd scoarța și lemnul în cea mai mare parte putrezite, se prelucrează prin: tratare cu vapori de apă pentru antrenarea uleiului de terebentină, extracție cu solvenți sub presiune și distilarea solventului. C. rămas în blaz, de culoare roșu-închis, poate fi decolorat prin altă extracție și tratare cu pămînturi decolorante. În situația prelucrării lemnului, produsele sînt similare cu cele din rădăcini. În regiunile reci din U.R.S.S., Suedia, Norvegia, Canada, unde rășina se solidifică ușor și se colectează greu prin rezinare, se practica în trecut obținerea terebentinei și a c. direct din lemn, prin distilare destructivă (distilare uscată), în sobe sau retorte. Se distila inițial apă și terebentină, iar la 400—500°C apele acide și c.; lemnul rămas se carboniza. Astăzi acest procedeu a fost înlocuit cu extracția cu solvenți.

C. de tall. Uleiul de tall rezultă ca produs secundar la prelucrarea lemnului de conifere (pin, molid), în industria hîrtiei, prin procedeul sulfat, şi este un amestec de 30—60% acizi graşi, 30—55% acizi rezinici şi 5—15% substanţe nesaponificabile. Uleiul de tall a fost izolat prima dată, în 1905, în Suedia, din lemnul de pin, şi s-a numit *„tallóllja"* = ulei de pin. Termenul s-a preluat apoi şi s-a păstrat în toate ţările, pentru a se evita confuziile cu uleiul eteric de pin (care conţine în principal terpene, terpenoide, terpineoli). Din punct de vedere chimic, termenul de ulei este greşit folosit, deoarece „uleiul de tall" nu este un amestec de trigliceride, ca în cazul uleiurilor vegetale, ci este un amestec de acizi graşi, acizi rezinici şi substanţe neutre nesaponificabile. În procedeul sulfat de obţinere a celulozei pentru fabricarea hîrtiei, lemnul se dezagregă cu soluţie de hidroxid de sodiu şi sulfură de sodiu (2% Na_2S + 6% NaOH). În acest procedeu esterii de glicerină sau de steroli ai acizilor conţinuţi în lemn (în proporţie de 2—5%) se scindează cu formare de săpunuri. Soluţia alcalină rezultată, denumită şi „leşie neagră", conţine săpunurile de sodiu ale acizilor graşi şi rezinici. Acest săpun, prin tratare cu acid sulfuric, eliberează amestecul de acizi şi nesaponificabil, denumit ulei de tall brut. Compoziţia uleiului de tall brut diferă după natura lemnului, zona geografică şi anotimpul de recoltare a lemnului. În tabelul 2 se prezintă compoziţiile uleiurilor de tall brute, rezultate prin prelucrarea lemnului de pin, în cîteva ţări mari producătoare.

Tabelul 2

Compoziţia unor uleiuri de tall brute

Ţara producătoare	Acizi graşi %	Acizi rezinici %	Produse neutre %
Suedia	40—58	30—50	6—15
Finlanda (copac)	24—36	52—57	9—11
Finlanda (rumeguş)	49—62	30—39	5—12
Danemarca	50	43	6,7
U.R.S.S.	45—50	45—48	6—8
S.U.A.	43—56	41—51	4,8—7,4
Iugoslavia	27	58	14

Acizii graşi conţinuţi în uleiul de tall sînt acizi C_{16}—C_{12} monocarboxilici saturaţi şi nesaturaţi, predominînd acidul oleic 20—48% şi linoleic 50—70%. Acizii rezinici sînt în majoritate similari cu cei existenţi în **c.** (v. tabelul 1). Distilarea fracţionată a uleiului de tall, în vid de 2—5 mbar şi temperatură în intervalul 150—280°C, conduce la separarea fracţiilor de acizi graşi şi de acizi rezinici denumiţi şi **c.** de tall. **C.** de tall se deosebeşte de **c.** din răşina de rezinaj şi din rădăcini şi lemn prin conţinutul mai mare de acizi graşi C_{16}—C_{18} şi anume 2—8%.

Derivaţi de **c.** Reacţiile prin care se obţin derivaţii de **c.** sînt: disproporţionare, hidrogenare, polimerizare, adiţia la dubla legătură a acizilor rezinici şi de esterificare, aminare, reducere la alcooli şi decarboxilare la grupa carboxil. Derivaţii de **c.** prezintă unele avantaje în utilizare, deoarece au în general puncte de topire şi aciditate mai scăzute şi rezistenţe mari la oxidare (v. tabelul 3).

Întrebuinţări. **C.** se utilizează în:

— industria de hîrtie pentru încleiere, respectiv mărirea aderenţei faţă de substanţele de umplere, conferind hîrtiei mărirea rezistenţei şi hidrofobizare faţă de cernelă; la încleiere, **c.** se transformă în sare de aluminiu prin tratare cu sulfat de aluminiu;

— industria de lacuri drept component pentru lacuri şi răşini, folosindu-se drept produs activ de policondensare la răşini fenolice şi maleice şi ca adaos la copolimeri de stiren-anhidridă maleică;

— industria de săpun pentru a conferi săpunului rezistenţă în ape dure şi rezistenţă la oxidare;

— industria cernelurilor de tipar;

— industria electrotehnică, drept component în materiale electroizolante.

Tabelul 3

Caracteristici fizico-chimice ale unor derivaţi de colofoniu, produse comerciale, în comparaţie cu ale colofoniului

Derivat de colofoniu	Punct de înmuiere °C	Indice de: aciditate (mg KOH/g)	Indice de: saponificare (mg KOH/g)	Nesaponificabile, %	Absorbţie de O_2 % *)
Colofoniu de rezinaj	80	178	172	3—4	10,5
Colofoniu disproporţionat (Rezin 731 DTM [1]))	73	153	159	11	0,2
Colofoniu disproporţionat saponificat, sare de potasiu (Drezinat 214 [2])	72	154—160 I_A al colofoniului din săpun)	—	9,13	—
Drezinat de potasiu [3])	—	max. 13	—	—	—
Colofoniu hidrogenat (Răşină Staybelite [2]))	68	181	167	9,3	0,2
Colofoniu polimerizat (Răşină Poly-pale [3]))	95	152	148	8,5	1,0

*) = 168 h la 20,5 bari şi temperatura de 20°C

1, 4 şi 5 = Firma producătoare Hercules Inc., S.U.A.

2 = Firma producătoare Henkel GmbH, R.F. Germania

3 = Firma producătoare Hoechst A. G., R.F. Germania

Derivaţii de **c.** şi anume **c.** disproporţionat şi polimerizat, **c.** hidrogenat se utilizează în industria cauciucului sintetic — în special butadien-stirenic — ca emulgator de polimerizare. Esterii de **c.** cu alcooli inferiori (metilic, etilic), cu glicerină sau pentaeritrită, se utilizează ca plastifianţi pentru lacuri. **C.** sub formă de rezinaţi metalici (aluminiu, magneziu, cobalt, zinc) se utilizează ca sicativ în industria de lacuri şi vopsele. Producţia mondială de **c.** este de aproximativ de 1 mil. t/an, repartiţia pe principalele ţări producătoare fiind: S.U.A. 40%, R.P. Chineză 17%, U.R.S.S. 15%, Portugalia 10% şi Suedia 6%. Producţia mondială de **c.** a rămas constantă în ultimii ani şi nu se prevăd creşteri mari, deoarece într-o serie de domenii importante **c.** a fost înlocuit cu răşini sintetice.

Bibl.: Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, the Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1953; *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, vol. 12, Verlag Chemie, Weinheim—New York, 1976; Linfield, W., M., *Anionic Surfactants*, John Wiley and Sons, London—New York, 1976.

COLOIZI, amestecuri formate din cel puțin două componente, dintre care una posedă unități cinetice (particule) cu mult mai mari decît moleculele celeilalte componente. Denumirea de c. a fost introdusă, în 1861, de Graham, pentru a deosebi substanțele care difuzează greu în solvenți și care nu cristalizează de substanțele care cristalizează și difuzează ușor în solvenți și prin membrane. Termenul de c. a fost atribuit substanțelor de tip polimeric ca : albumine, gelatină, clei etc., ca și unor combinații anorganice ca : AgCl, S, Au etc. Prin descoperirea ultramicroscopului de către Siedentopf și Zsigmondy (1903) s-a dovedit că mărimea agregatelor coloidale depinde de metoda de preparare. Lucrările lui J. Perrin (1908) au demonstrat că agregatele coloidale (particulele) se situează ca mărime între soluțiile moleculare și dispersiile grosiere (suspensii și emulsii). Prin lucrările lui Weimarn (1907) se demonstrează universalitatea stării coloidale, în sensul că orice substanță chimică poate fi adusă în condiții speciale de mediu în stare coloidală. De la această dată noțiunea de substanță coloidală a fost înlocuită cu aceea de *sistem coloidal* sau *sistem dispers*. Sistemele coloidale se caracterizează prin existența unor agregate polimoleculare mari, comparativ cu moleculele obișnuite. Nu există o bază științifică pentru a delimita dimensiunile acestor agregate. Ca urmare a formării agregatelor polimoleculare, apare o suprafață de separație între acestea și mediul înconjurător, ceea ce conduce la creșterea energiei libere a sistemului. Agregatele polimoleculare rezultate în urma formării legăturilor chimice între molecule mici se numesc macromoleculare sau polimeri. Aceste substanțe au o comportare coloidală din punct de vedere cinetic, dar formează soluții omogene în solvenți adecvați, stabile din punct de vedere termodinamic. Pentru astfel de sisteme nu se mai poate vorbi de o suprafață de separație. Noțiunea de substanță macromoleculară a fost introdusă de Staudinger (1925). O gamă largă de molecule, formate dintr-o parte nepolară, de obicei hidrocarbonată, ce conține cel puțin 8 grupe metilenice, și o parte polară sau ionică, numite *molecule amfifile*, se asociază în soluții, formînd agregate polimoleculare numite *micele de asociație* (McBain). Avînd în vedere modul de formare a agregatelor polimoleculare, modul de interacție a acestora cu mediul în care se află și natura transformărilor pe care le suferă, sistemele disperse pot fi împărțite în trei categorii, după cum se vede în tabelul 1.

Tabelul 1

Denumirea sistemului coloidal	Unitatea cinetică	Natura forțelor	Natura sistemului	Stabilitatea sistemului	Caracterul transformării
1. Dispersii liofobe					
formate din micromolecule	Micela liofobă	Fizică	Liofob	Mică	Ireversibilă
formate din macromolecule	Agregatul macromolecular	Fizică	Liofob	Mică	Ireversibilă
2. Coloizi de asociație	Micela	Fizică	Liofil	Mare	Reversibilă
3. Soluții de compuși macromoleculari	Ghemul statistic	Chimice	Liofil	Mare	Reversibilă

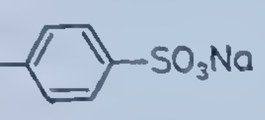
Dispersii liofobe. D.l. se pot defini ca sisteme bifazice alcătuite dintr-o fază dispersă discontinuă și o fază continuă, mediul de dispersie. *D.l.* se caracterizează prin lipsa interacțiunilor cu mediul de dispersie, de unde provine instabilitatea lor pronunțată. *D.l.* formate din macromolecule sau latexuri sînt alcătuite prin asocierea fizică a mai multor macromolecule. Stabilitatea *d.l.* poate fi conferită artificial, în urma formării unor straturi protectoare alcătuite din ioni, cînd se realizează o stabilizare electrostatică, sau din macromolecule, cînd se realizează o stabilizare sterică (v. *Coagulare*). Astfel, o micelă liofobă este alcătuită dintr-un nucleu format din molecule mici sau macromolecule, prin forțe fizice și stratul protector. Stratul protector este format prin adsorbție de ioni ; aceștia se organizează sub formă stratului dublu electric. O micelă liofobă poate fi reprezentata printr-o formulă micelară. Pentru un sol de AgI încărcat pozitiv, formula micelară este : $[(AgI)_m \cdot n\,Ag^+(n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot x NO_3^-$, unde nAg^+ reprezintă ionii determinanți de potențial, $(n-x)NO_3^-$ — contraionii din stratul fix și xNO_3^- — contraionii din stratul difuz (v. *Stratul dublu electric*). Micelele liofobe reprezintă entități rigide a căror dimensiune este determinată de numărul de molecule mici *m* care o alcătuiesc. Prin diluare sau modificarea naturii mediului, dimensiunea micelelor liofobe nu se schimbă. Modificarea naturii mediului afectează structura stratului protector, putînd determina destabilizarea sistemului prin coagulare sau floculare. În funcție de natura mediului de dispersie și a fazei disperse, *d.l.* pot fi clasificate în dispersii solide, lichide și gazoase. Cele trei categorii de *d.l.* diferă între ele prin stabilitatea lor cinetică diferită, ca urmare a diferenței între viscozitatea mediului de dispersie. Stabilitatea cinetică scade de la dispersiile solide la cele gazoase. *D.l.* lichide, la rîndul lor, pot fi împărțite în *hidrosoli*, cînd mediul de dispersie este apa, și *organosoli*, cînd mediul de dispersie este un lichid organic puțin polar. În funcție de mărimea unităților cinetice, *d.l.* pot fi clasificate în dispersii *ultramicroheterogene*, avînd diametrul unităților cuprins între 10^{-7} și 10^{-5} cm, sisteme *microheterogene*, cu dimensiuni între 10^{-5} și 10^{-3} cm, și *grosier disperse*, cu diametrul mai mare de 10^{-3} cm. Diferența esențială între cele trei categorii de dispersii constă în capacitatea lor de a trece prin filtre și membrane. *D.l.* sînt sisteme *polidisperse*, adică sînt alcătuite din particule de mărimi diferite ce se distribuie pe un anumit interval. Din această cauză, *d.l.* se caracterizează prin mărimi medii ce depind de metoda experimentală folosită pentru determinare. Astfel, se pot folosi mărimi medii numerice, gravimetrice, de suprafață etc. *D.l.* sînt sisteme termodinamic instabile, avînd o pronunțată tendință spre agregare (coagulare) (v. *Coagulare*).

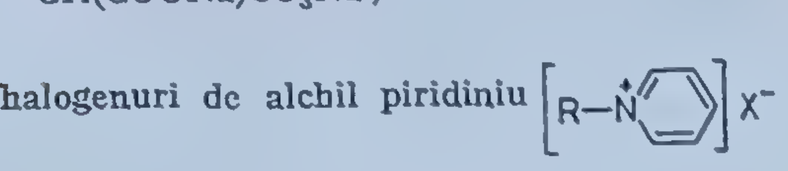
Coloizi de asociație. C. de a. sînt sisteme disperse formate prin unirea moleculelor amfifile. În medii apoase, moleculele amfifile se unesc prin alăturarea părților nepolare (hidrocarbonate), cu formarea unui microdomeniu nepolar pe suprafața căruia se acumulează grupările polare sau ionice și care rămîn în contact cu mediul apos înconjurător, entitățile numindu-se *micele de asociație directe:*

În medii neapoase, asocierea moleculelor amfifile are loc prin intermediul părților polare, cele nepolare rămînînd în

vecinătatea solventului nepolar, formînd micele de asociaţie indirecte :

Prin schimbarea naturii mediului, în urma adăugării unui al treilea component mai puţin polar decît apa sau prin creşterea concentraţiei moleculelor amfifile, micelele de asociaţie directe se transformă în indirecte, trecînd prin faze lichid-cristaline, cu structură preponderent lamelară. Formarea micelelor directe începe la o anumită concentraţie a moleculelor amfifile, numită concentraţie critică micelară. Micelele formate sînt în echilibru dinamic cu moleculele amfifile neasociate. La concentraţii mici, micelele de asociaţie directe sînt de formă sferică, avînd raza egală cu lungimea catenei alchilice extinse. La concentraţii mai mari, micelele sferice se transformă în micele cilindrice şi apoi în lamelare (v. *Concentraţie critică micelară*). Prin formarea micelelor de asociaţie directe, proprietăţile de solvent ale apei se schimbă profund. Soluţiile micelare dizolvă substanţele nepolare, insolubile sau puţin solubile în apă, fenomenul numindu-se solubilizare. Formarea micelelor de asociaţie este determinată de tendinţa catenelor hidrocarbonate de a micşora suprafaţa lor de contact cu apa (aşa-numitele „legături hidrofobe"). Principalele tipuri de molecule amfifile care formează coloizi de asociaţie se împart în patru clase, în funcţie de natura grupării hidrofile.

Anionici : — alchil carboxilaţi alcalini $R-COONa$;
— alchil sulfaţi $R-OSO_3Na$;
— alchil sulfonaţi $R-SO_3Na$;
— alchil aril sulfonaţi 
— alchil fosfaţi $RO-PO(ONa)_2$;
— alchil sulfosuccinaţi $R-OOC-CH_2-CH(COONa)SO_3Na$;

Cationici : — halogenuri de alchil piridiniu 
— halogenuri de tetraalchil amoniu $[R_4N]^+X^-$

Amfoteri : — alchil betaine $R-N(CH_3)_2-CH_2COO^-$
— alchil amino carboxilaţi $R-NH-CH_2CH_2-COONa$
— alchil sulfobetaine $R-N(CH_3)_2-(CH_2)_n-SO_3^-$
— alchil aminoxizi $R-N(CH_3)_2 \rightarrow O$

Neionici : — produşi de condensare ai compuşilor cu hidrogen activ cu alchilen-oxizi, conform reacţiei :

$$R-XH + nR_1-CH-CH_2 \rightarrow R-X(CHCH_2O)_n H$$

unde : $X = O, S, NH, COO^-, CONH$
$R_1 = H, CH_3$
— alchilol amide $R-CO-N(CH_2CH_2OH)_2$

În compuşii amfifilici care formează micele de asociaţie, catenele alchilice trebuie să conţină între 8 şi 18 atomi de carbon.

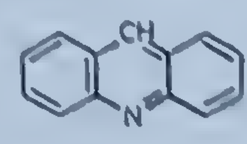
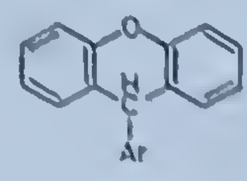
Coloizi macromoleculari (soluţii de compuşi macromoleculari). *C.m.* reprezintă o clasă de sisteme disperse, conform definiţiei cinetice. Din punct de vedere termodinamic, compuşii macromoleculari formează sisteme monofizice, stabile. Unitatea cinetică a *c.m.* o constituie ghemul statistic macromolecular, unitate ce la naştere ca urmare a flexibilităţii catenelor macromoleculare, rezultată din rotaţia liberă sau frînată în jurul legăturilor simple. Dimensiunile ghemului statistic în cazul macromoleculelor sînt în funcţie de elementele structurale ale macromoleculei (numărul de legături, lungimea legăturilor şi unghiul de valenţă) şi de natura interacţiunilor cu solventul. Pentru polimerii ionici (polielectroliţi) dimensiunile ghemului statistic sînt determinate şi de încărcarea electrică (natura ionilor şi contraionilor, tăria ionică a soluţiei, valoarea *p*H-ului) (v. *Polielectroliţi*).

Bibl. : Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. I şi II, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962 ; Chifu, E., *Chimie coloidală*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969 ; Mîndru, I., Leca Minodora, *Chimia macromoleculelor şi coloizilor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.

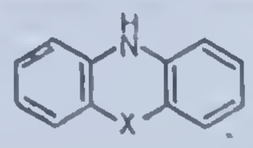
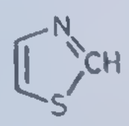
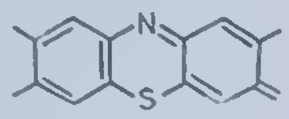
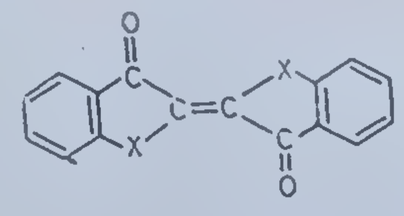
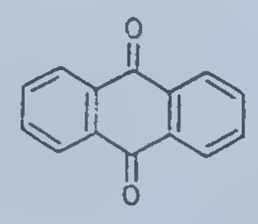
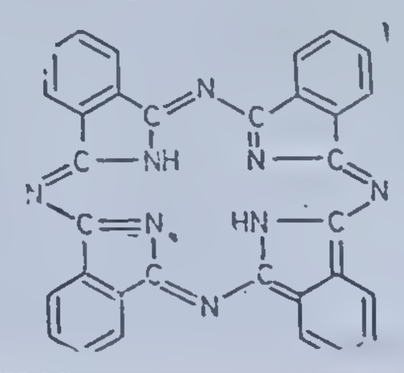
COLORANT, substanţă capabilă să împrumute culoarea sa altor materiale (suporturi). Pentru aceasta, c. trebuie să fie el însuşi intens colorat şi, în acelaşi timp, între c. şi suportul care urmează a fi colorat trebuie să existe o anumită afinitate, astfel încît, după vopsire, c. să nu migreze în afara suportului. În prezent, aproape toţi c. sînt de natură sintetică. C. naturali cunoscuţi din antichitate şi care erau extraşi din plante, insecte, scoici — indigoul, purpura, garanţa, şofranul, coşenila, bacanul etc. — nu se mai utilizează în prezent. Primul c. de sinteză — moveina — a fost sintetizată în 1856 de W. H. Perkin, în Anglia. Progresele realizate de chimia organică teoretică şi de sinteză, precum şi dezvoltarea impetuoasă a industriei cocsochimice, cele mai importante furnizoare de hidrocarburi aromatice pînă aproape de jumătatea secolului XX, au fost principalii factori care au dus la sinteza a numeroase clase de c., în prezent numărul c. utilizaţi în cele mai variate domenii ridicîndu-se la cîteva mii. C. se pot clasifica după structura lor chimică sau după modul în care se aplică (clasificarea după proprietăţile tinctoriale) (tabelul 1).

Tabelul 1

Clasificarea coloranţilor după structura chimică

Denumirea clasei	Gruparea caracteristică sau cromoforul de bază
Coloranţi nitro şi nitrozo	$Ar-NO_2$, $Ar-NO$
Coloranţi azoici	$Ar-N=N-Ar$
Coloranţi diaril şi triarilmetanici	$Ar-CH_2-Ar$, $Ar-\underset{\displaystyle Ar}{\overset{\displaystyle Ar}{\underset{\displaystyle |}{CH}}}-Ar$
Coloranţi acridinici	
Coloranţi xantenici	
Coloranţi chinon-iminici	X = O, NH, NAr ; R = H, Alc

Tabelul 1 (continuare)

1	2
Coloranţi azinici	 X = NH-diazinici X=S- tiazinici X=O-oxazinici
Coloranţi de sulf	Ar–S–S–Ar ;  
Coloranţi polimetinici (coloranţi ciaminici)	Y–R'–CH=CH–CH=CH... ... RX^+Cl^- Y=N, O, S R=H, Alc. X=N R'=H, Alc. X=Y=N– Coloranţi cianinici
Coloranţi azometinici	Ar–CH=N–Ar'
Coloranţi indigoizi (X=NH) şi tioindigoizi (X=S)	
Coloranţi antrachinonici, hetero- şi policiclocetonici	
Coloranţi ftalocianinici	

Clasificarea tinctorială a **c.**

Această clasificare ţine seama de tipul interacţiunii dintre **c.** şi suportul pe care acesta este aplicat.

C. *acizi* vopsesc fibrele proteice (mătasea, lîna) şi poliamidice din baie acidă. Au grupe sulfonice sau, mai rar, carboxilice, care le conferă solubilitate în apă. Vopsirea se face prin legarea chimică a **c.**, care se prezintă sub forma unui anion, cu grupele bazice (aminice) din fibră, cu formare de sare.

C. *acizi complexabili* (*cu mordant*) sînt tot **c.** care posedă în moleculă în afara grupelor acide şi anumite unităţi structurale capabile să formeze complecşi cu metalele tranziţionale (Cr, Cu, Fe, Al etc.), prin aceasta realizîndu-se vopsiri mai rezistente la lumină şi tratamente umede pe fibrele proteice şi poliamidice. Fixarea se face prin formarea de sare a anionului colorat cu grupele NH_2 proteice, iar prin complexare metalul se leagă covalent şi coordinativ de **c.**, în paralel legîndu-se de fibră prin grupele NH_2, OH, COOH ale acesteia. Fibra poate fi în prealabil mordantată şi ulterior vopsită sau vopsită şi ulterior mordantată; vopsirea şi mordantarea se pot efectua concomitent sau, în unele cazuri, se poate efectua vopsirea cu **c.** metal — complecşi preformaţi.

C. *cu „mordant"* sînt produse insolubile în apă, care posedă în moleculă grupe capabile să complexeze cu metale tranziţionale. În prealabil, fibra (celulozică sau proteică) este tratată cu un mordant (sare uşor hidrolizabilă a unui metal care trece în oxid sau hidroxid de Cr, Fe, Al etc.), după care fibra mordantată se trece într-o baie încălzită, care conţine **c.** în suspensie sau soluţie. Fixarea **c.** pe fibră se face mai mult prin adsorbţie.

C. *bazici* sînt săruri solubile în apă, în care cationul este colorat, iar anionul este un rest de acid anorganic (clorhidric, sulfuric) sau organic (acetic, oxalic). Majoritatea sînt săruri de amoniu, imoniu sau sulfoniu şi vopsesc fibrele proteice din baie slab acidă prin formare de sare între cationul **c.** şi grupele carboxilice existente în proteine. Pot vopsi şi fibrele celulozice în prealabil mordantate cu tanin şi emetic (tartrat de sodiu sau potasiu şi antimoniI). O categorie aparte de **c.** o constituie **c.** cationici sau bazici speciali care vopsesc fibrele poliacrilonitrilice prin legarea **c.** cu grupele acide din aceste fibre (grupe acide provenite de la iniţiatorul de polimerizare utilizat, din hidroliza grupelor nitrilice din copolimer etc.).

C. *direcţi sau substantivi* sînt produse anionice, avînd în moleculă grupe sulfonice (ca şi în cazul **c.** acizi) care, sub formă de săruri de sodiu, le conferă solubilitatea în apă, din care cauză au substantivitate ca atare („directă") pentru celuloză. Majoritatea fac parte din clasa **c.** azoici, ei trebuind să aibă minimum două grupe azo şi o anumită configuraţie structurală care să le confere substantivitate. Vopsesc direct fibrele celulozice din băi neutre sau slab acide. Fibra absoarbe **c.** din baie pînă la atingerea unui echilibru (care este funcţie de temperatură, **c.**, raportul dintre fibră şi cantitatea de lichid). Prin adăugarea de NaCl sau Na_2SO_4 epuizarea băii de vopsire este mai completă, echilibrul fiind deplasat în sensul unei concentraţii mai mici în baie. Rezistenţa slabă la tratamente umede a acestor **c.** poate fi îmbunătăţită prin diverse procedee, cum ar fi diazotarea pe fibră a **c.** şi cuplarea cu componente de cuplare adecvate, cuplarea pe fibră cu paranitroanilină diazotată, tratarea după vopsire cu săruri metalice sau cu fixatori speciali etc.

C. *de developare* sînt produse insolubile, care se obţin direct pe fibră (celulozică) sub formă de pigmenţi fixaţi rezistent în spaţiile intermicelare ale acesteia. Materialul textil se tratează succesiv sau concomitent cu o componentă de cuplare (un azonaftol) (v. *Azonaftoli*) şi cu o amină aromatică diazotată (o bază rezistentă, v. *Baze rezistente*). Întrucît reacţia de cuplare pe fibră (developarea) are loc la rece (în prezenţa gheţii), aceşti **c.** se mai numesc şi **c.** de gheaţă.

C. *de oxidare* sînt tot o categorie de **c.** de developare. Ei reprezintă nişte amine aromatice aplicate pe fibra celulozică; sub acţiunea unor agenţi de oxidare ($NaClO_3$, $Na_2Cr_2O_7$) şi în prezenţa unor catalizatori ($CuSO_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$) formează direct pe aceasta produse de condensare colorate, cu structură azinică (v. *Negru de anilină*), cu proprietăţi tinctoriale remarcabile.

C. *de cadă* sînt **c.** insolubili în apă, avînd în moleculă grupe cetonice (chinone) care la tratare cu un reducător (ditionit de sodiu) trec în grupe hidroxilice (fenolice), care le conferă solubilitate (ca săruri de sodiu). Sub această formă redusă (leucoderivaţi), manifestă substantivitate pentru fibrele celulozice (parţial şi pentru cele proteice) pe care le fixează prin absorbţie. Prin oxidarea la aer a fibrelor vopsite, leucoderivatul se transformă în **c.** iniţial, insolubil, care rămîne fixat pe fibră.

C. *de dispersie* sînt produse aproape insolubile în apă, care vopsesc fibrele poliesterice, acetat şi triacetat de celuloză, polipropilenice, din suspensii apoase fin dispersate, mărimea particulelor variind între 1—4 nm, în prezenţa unor agenţi de dispersie care să împiedice aglomerarea particulelor. Dispersarea se realizează prin măcinarea **c.** în stare umedă, în mori speciale, în prezenţa dispersanţilor. Fixarea **c.** pe fibră se face iniţial printr-un proces de absorbţie, urmat de o dizolvare a **c.** în fibră.

C. *de sulf* sînt insolubili în apă, comparîndu-se din punct de vedere tinctorial asemănător **c.** de cadă, solubilizarea realizîndu-se în acest caz prin ruperea în procesul de reducere a unor punţi de sulf din structura lor, cu formarea unor grupe tiofenolice (solubile ca săruri de sodiu). Această reducere se

efectuează cu sulfură de sodiu în mediu alcalin. Leucoderivaţii rezultaţi prezintă substantivitate pentru fibrele celulozice. După vopsire, prin oxidare se reface c. iniţial insolubil, care rămîne fixat în fibră.

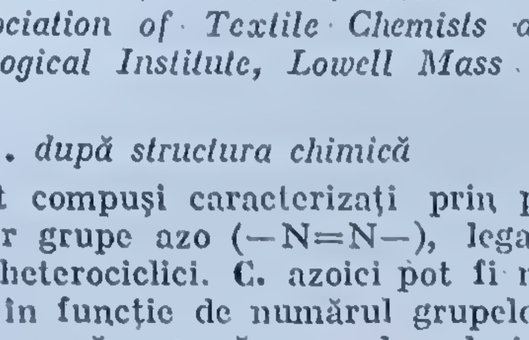
C. *reactivi* sînt c. care posedă în moleculă grupe capabile să reacţioneze cu fibrele celulozice sau proteice, formînd cu acestea legături covalente de tip esteric, amidic, eteric. Ca urmare a acestor legături covalente, c. şi macromoleculele din care este alcătuită fibra formează după vopsire o moleculă unică colorată, ceea ce explică buna rezistenţă a vopsirilor faţă de tratamente umede.

Pigmenţii organici reprezintă c. insolubili în apă şi solvenţi organici, neavînd grupări solubilizante în moleculă (pigmenţii propriu-zişi) sau produse insolubile (lacuri) ale unor c. solubili (săruri de Ca, Ba, Mn ale unor coloranţi acizi, săruri ale unor c. bazici cu acizi fosforwolframici, fosformolibdenici sau complecşi metalici). Pigmenţii şi lacurile sînt intens colorate iar în stare fin divizată pot fi incorporate în materiale plastice şi cauciuc, sau aplicate pe suprafaţa unui suport dintr-o suspensie într-un mediu lichid (liant), prin pensulare, cufundare, imprimare. Mediul lichid care serveşte drept liant poate fi un ulei sicativ, o răşină macromoleculară într-un solvent volatil etc. Pigmentul se amestecă cu substanţa de diluare sau umplutură anorganice (alb de zinc, cretă, hidroxid de aluminiu, sulfat de calciu sau bariu etc.) numite substraturi, care au rolul de a face mai vie culoarea. Se utilizează la colorarea în masă a materialelor plastice, la fabricarea lacurilor, a cernelurilor poligrafice, la imprimarea materialelor textile. În cadrul unei clase tinctoriale de c. se pot găsi c. cu structuri chimice diferite. Astfel, în clasa c. acizi se întîlnesc c. azoici, antrachinonici ori triarilmetanici, iar în clasa c. reactivi există reprezentanţi azoici, antrachinonici ori ftalocianinici. C. consacraţi au denumiri date de firmele producătoare denumiri, care sînt centralizate în *Colour Index* (C.I.) (*The American Association of Textile Chemists and Colourists. Lowell Technological Institute, Lowell Mass U.S.A.*, Third Edition, 1971).

Clasificarea c. după structura chimică

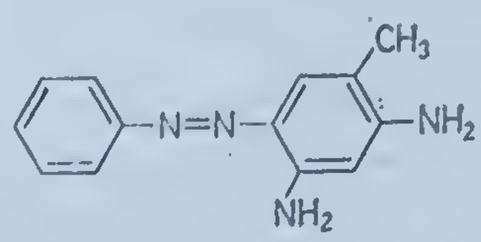
C. *azoici* sînt compuşi caracterizaţi prin prezenţa uneia sau mai multor grupe azo (—N=N—), legate de radicali aromatici sau heterociclici. C. azoici pot fi mono-, di-, tri- sau poliazoici, în funcţie de numărul grupelor azo pe care le conţin. Ei acoperă o gamă mare de culori, în funcţie de numărul grupelor azo şi de grupele funcţionale din structura lor. O închidere a culorii rezultă din creşterea numărului de grupe azo, trecerea de la radicali fenil la naftil, acumularea de substituenţi donori de electroni (OH, NH_2). Prin încălzire la temperaturi mai mari de 140°C se pot descompune, uneori cu explozie (cînd conţin grupe NO_2). C. azoici se obţin, în majoritatea cazurilor, prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu componente de cuplare (v. *Cuplarea azoică*). Constituţia unui c. azoic se indică prin arătarea componentelor de diazotare şi de cuplare din care este format, săgeata pornind de la componenta diazo către componenta de cuplare, semnificaţia ei fiind de „diazotat cuplat cu". C. azoici reprezintă cea mai mare clasă de c., în această clasă întîlnindu-se :

C. *acizi*, mono- sau diazoici, care conţin una sau mai multe grupări sulfonice, de exemplu Portocaliu acid concentrat (C.I.15510 ; Oranj acid 7) :



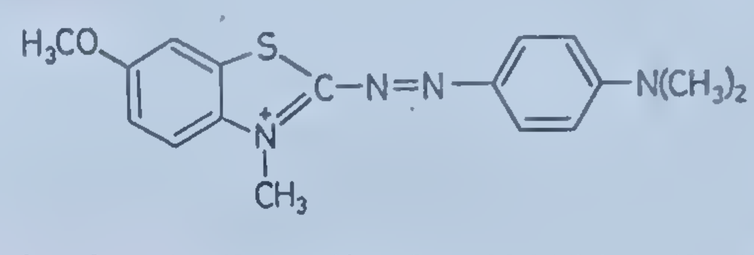
Acid sulfanilic → β-Naftol

C. *bazici*, care conţin grupe amino ; de exemplu Crisoidina B (C.I. 11320 ; Oranj bazic 1) :



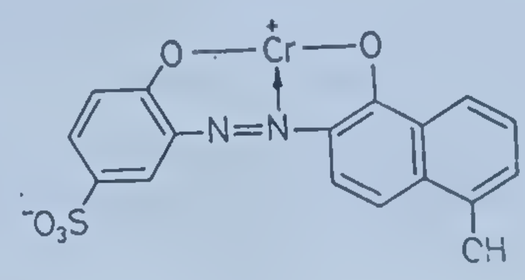
Anilină → 2,4-Toluilendiamină

C. *cationici*, care se prezintă de obicei sub forma unor săruri cuaternare de amoniu, faza finală de sinteză constituind-o alchilarea c. şi trecerea lui în stare cuaternară de amoniu ; de exemplu Albastru melacril (C.I. 11052 ; Albastru bazic 51) :



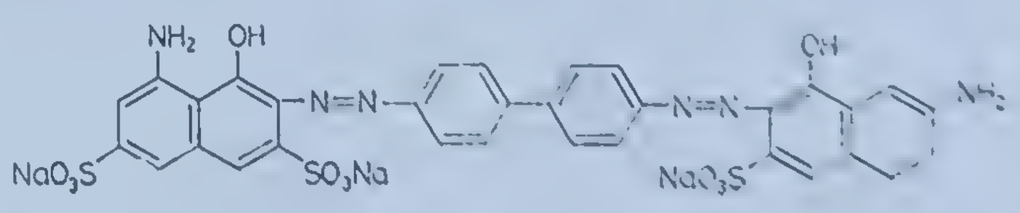
2-Amino-6-metoxibenzotiazol → *N*,*N*-Dimetilanilină, urmată de alchilare

C. *metal-complecşi*, ce pot forma complecşi cu metalele tranziţionale (Cr, Cu, Ni), datorită structurii pe care o posedă ; de exemplu Negru acid cromatabil PLC (C.I. 16500 ; Negru de mordant 9) :



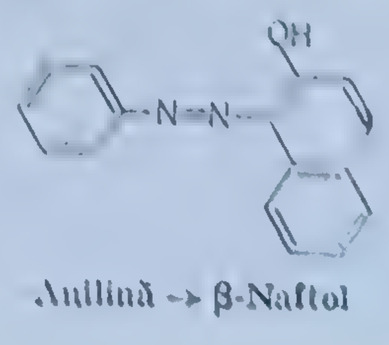
Acid 2-aminofenol-4-sulfonic → 1,5-Dihidroxinaftalina, urmată de cromare

C. *substantivi* (direcţi) sînt c. di- sau poliazoici, care conţin şi grupe sulfonice, care-i fac solubili în apă sub formă de săruri de sodiu. Structura plană a moleculei şi un număr de cel puţin 8 duble legături conjugate le determină substantivitatea. Grupe ca —NHCO—, —CH=CH—, — NHCOHN—, în structura c. îi măresc substantivitatea ; de exemplu Negru direct diazotabil, (C.I. 22591 ; Albastru direct 2) :



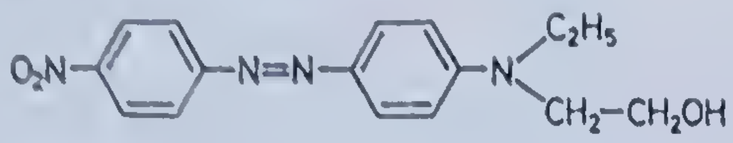
Acid H ← Benzidină → acid γ

C. *solubili în grăsimi şi solvenţi*, sînt c. amino- sau hidroxiazoici, lipsiţi de grupări cu caracter acid (—COOH, SO_3H), ceea ce îi face insolubili în apă. Se folosesc la colorarea uleiurilor, grăsimilor, cerurilor, a unor materiale plastice, a unor produse cosmetice ; de exemplu Portocaliu solubil în grăsimi (C.I. 12055 ; Galben pentru solvenţi 14) :



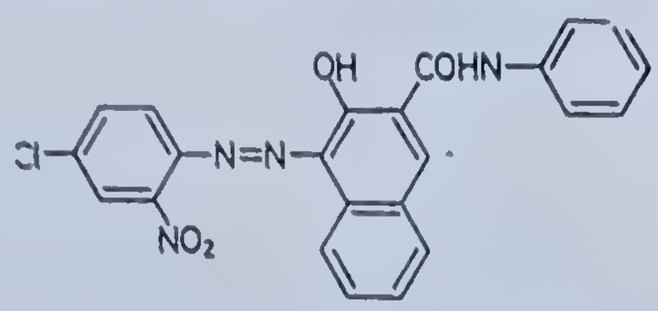
Anilină → β-Naftol

C. *de dispersie* sînt de obicei e. monoazoici, caracterizați prin prezența în componenta de cuplare a unor grupe hidrofile NH_2, $NHCH_2CH_2OH$, $N(CH_2CH_2OH)_2$, $N(CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2CN)$, $N(CH_3)_2$, OH, OCH_3 etc., care le favorizează dispersabilitatea în apă și afinitatea pentru fibrele hidrofobe. Componenta de diazotare conține 1—2 grupe NO_2, în pozițiile *para* și *orto* față de grupa azo; de exemplu Ecarlat de dispersie B (C.I. 11110; Roșu de dispersie 1):



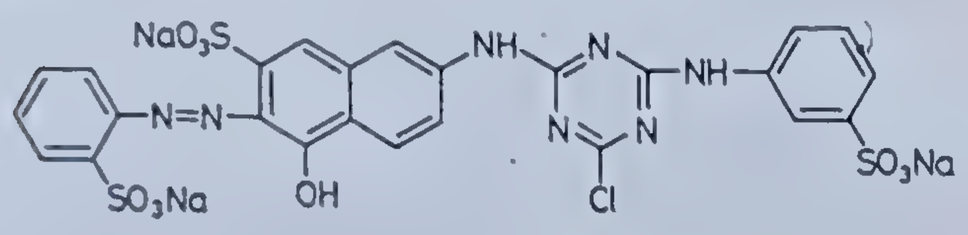
4-nitroanilină → *N*-etil-*N*-β-hidroxietilanilină

C. *de developare*, sintetizați direct pe fibră dintr-o componentă de cuplare (un azonaftol) și o amină diazotată (o azosare):



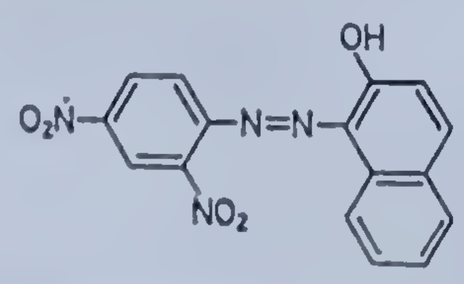
4-cloro-2-nitroanilină → azonaftol A

C. *reactivi* posedă în moleculă anumite grupe reactive care se pot lega covalent cu grupele OH (din fibrele celulozice) sau NH_2 (din fibrele proteice). Sistemul respectiv poate fi introdus în molecula e. final, în diazocomponentă sau în componenta de cuplare. De exemplu, în cazul e. Portocaliu reactiv MG (Oranj reactiv 5), succesiunea reacțiilor este următoarea: reacția acidului I cu un mol clorură de cianuril urmată de cuplarea cu acidul anilin-2-sulfonic diazotat și final reacția cu acidul metanilic cînd se înlocuiește un al doilea atom de clor al clorurii de cianuril:



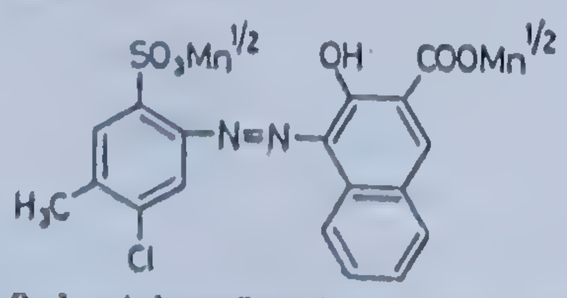
Atomul de clor rămas în nucleul triazinic reprezintă o grupă reactivă care va reacționa cu fibra.

Pigmenții pot fi e. mono sau diazoici, insolubili în apă și în solvenți; de exemplu Pigment portocaliu rezistent R N (C.I. 12075, Pigment oranj 5):



2,4-dinitroanilină → β-naftol

Lacurile sînt e. acizi, care formează cu săruri de Ca, Ba, Mn, săruri insolubile (lacuri); de exemplu Pigment ecarlat B B M (C.I. 15865; Pigment roșu 48):



Acid 4-amino-2-clorotoluen-5-sulfonic → acid 2-hidroxi-3-naftoic urmată de transformare în sare de mangan.

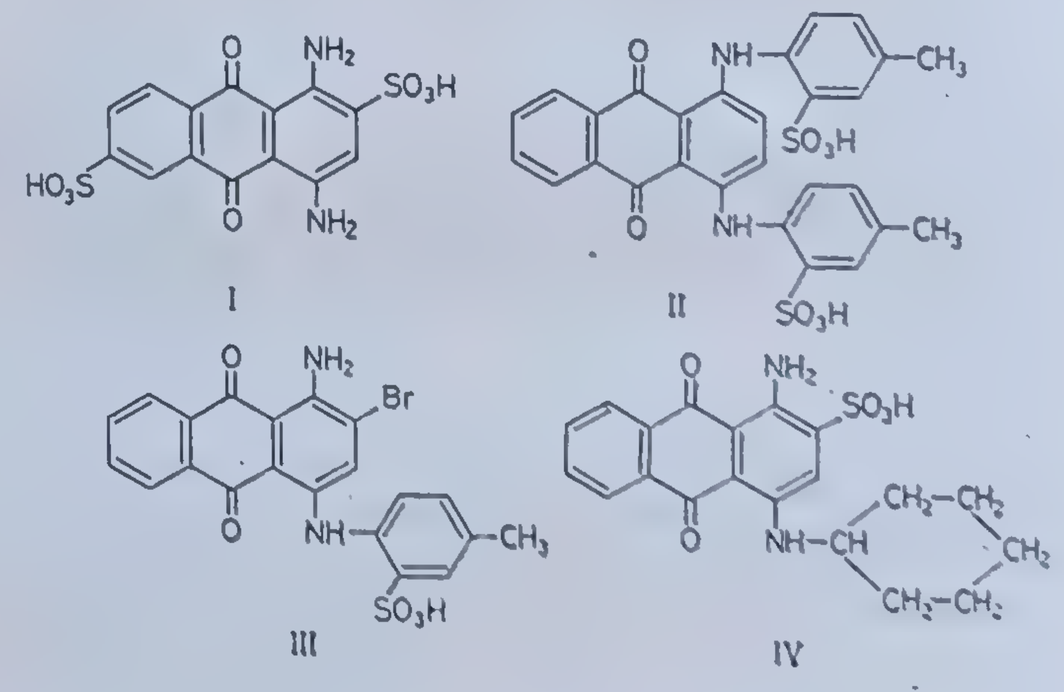
C. *antrachinonici, hetero- și policiclocetonici* reprezintă o clasă mare de e., cu rezistențe tinctoriale ridicate. Structura lor conține o dată sau de mai multe ori nucleul antrachinonic. Tot în această clasă sînt incluși și e. hetero- și policiclocetonici, formați din nuclee aromatice condensate, conținînd una sau mai multe grupe cetonice.

C. *antrachinonici* se subîmpart în mai multe subclase, dintre care un interes mai mare îl prezintă:

— C. *hidroxiantrachinonici* sînt derivați de antrachinonă cu minimum două grupe OH grefate în pozițiile 1 și 2. Reprezentantul principal al grupei este 1,2-dihidroxiantrachinona (v. *Alizarină*). Alți e. cunoscuți sînt 1,2,6-trihidroxiantrachinona (flavopurpurina), 1,2,7-trihidroxiantrachinona (antrapurpurina), 1,2,5,8-tetrahidroxiantrachinona (chinalizarina). Datorită grupelor OH din pozițiile 1 și 2, acești derivați de antrachinonă pot forma complecși cu oxizii unor metale ca Al, Cr, Fe (e. cu mordant), ale căror rezistențe pe fibră sînt deosebit de mari. Dificultățile de vopsire cu acești e. au determinat utilizarea lor într-o măsură redusă.

— C. *aminoantrachinonici* sînt derivați de antrachinonă cu una sau mai multe grupări amino sau arilamino în moleculă. Din punct de vedere tinctorial ei pot fi:

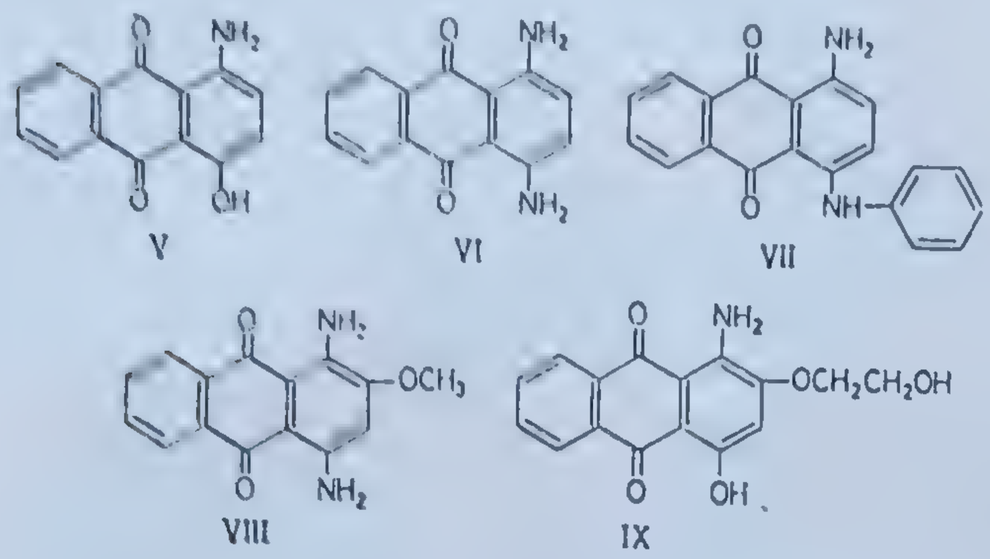
— C. *acizi*, ca de exemplu Albastru acid 56 (C.I. 62005), rezultat în urma sulfonării 1,4-diaminoantrachinonei cu acid sulfuric (I), Verde acid 25 (C.I. 61570), care se obține din chinizarină și 4-toluidină în prezența acidului boric și a zincului, urmată de sulfonare (II), Albastru acid 78 (C.I. 62105), rezultat din 1-amino-2,4-dibromoantrachinonă condensată cu 4-toluidină și final sulfonată (III), Albastru acid 62 (C.I. 62045), obținut în urma condensării acidului bromoaminic cu ciclohexilamină în prezența unui catalizator de cupru (v. Acizi antrachinonsulfonici) (IV):



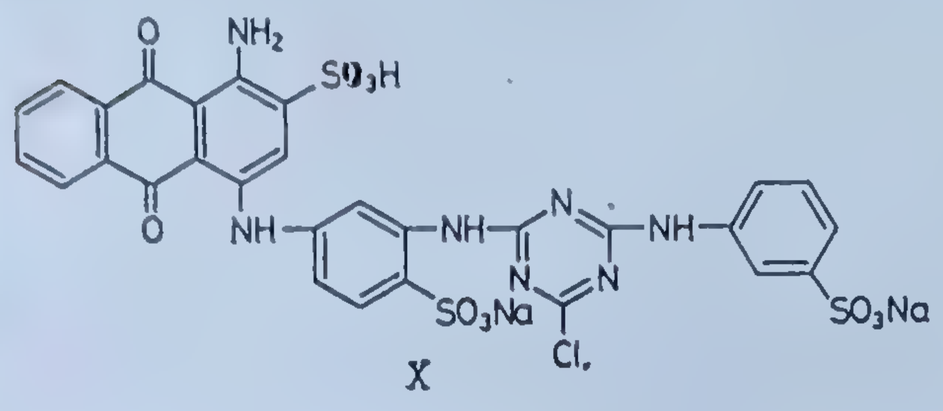
I II III IV

— C. *de dispersie*, ca de exemplu Roșu de dispersie 15 (C.I. 60710), obținut prin nitrarea 1-hidroxiantrachinonei urmată de reducerea cu Na_2S (V), Violet de dispersie 1 (C.I. 61100), obținut la amonoliza 1,4-dihidroxiantrachinonei (VI), Albastru de dispersie 19 (C.I. 61110), rezultat în urma condensării acidului bromoaminic cu anilină (v. *Acizi antrachinonsulfonici*), urmată de eliminarea grupei sulfonice cu glucoză în mediu alcalin (VII), Roșu de dispersie 11 (C.I.c 62015), obținut în urma condensării acidului bromoaminic cu 4-toluensulfonamidă, metoxilarea produsului rezultat cu CH_3OH și KOH, urmată final de hidroliza în acid sulfuric (VIII), Roșu de dispersie, rezultat prin hidroliza în acid

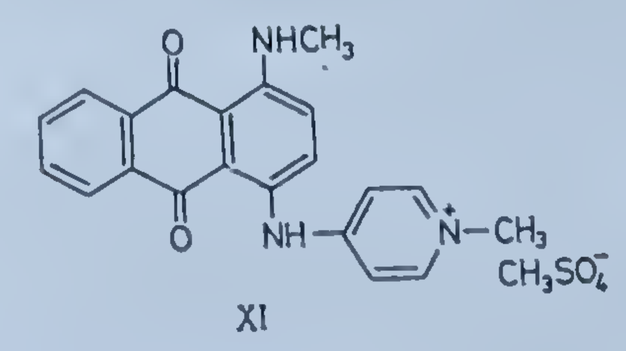
sulfuric a acidului bromoaminic urmată de substituția grupei, sulfonice cu rest etilenglicolic (IX):



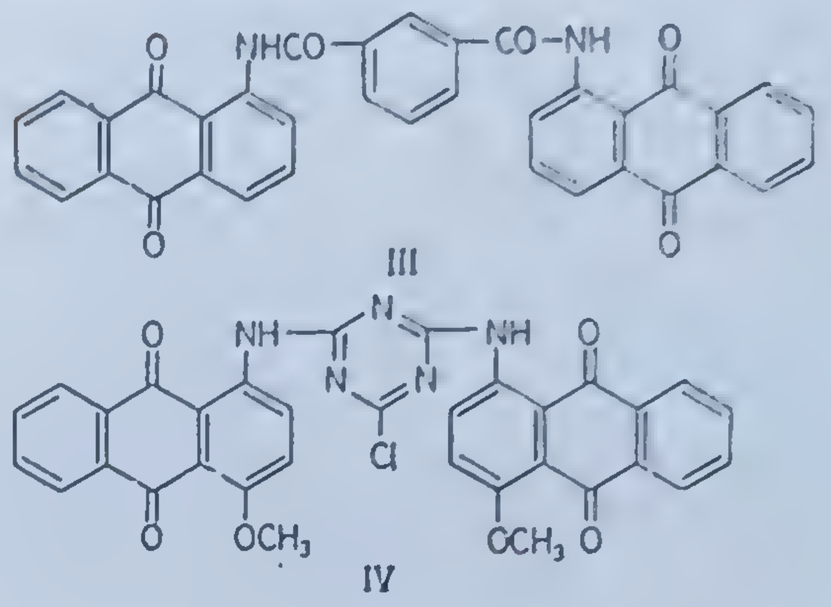
— C. *reactivi*, ca de exemplu Albastru reactiv 5 (C.I. 61210) obținut în urma condensării acidului bromoaminic cu acidul 1,3-fenilendiamin-4-sulfonic, urmată de tratarea cu clorură de cianuril și final cu acidul metanilic (X):



— C. *cationici*, ca de exemplu colorant cationic albastru violaceu, obținut la tratarea 1-bromo-4-*N*-metilaminoantrachinonei cu 4-aminopiridină, urmată de cuaternizarea produsului format cu dimetilsulfat (XI):

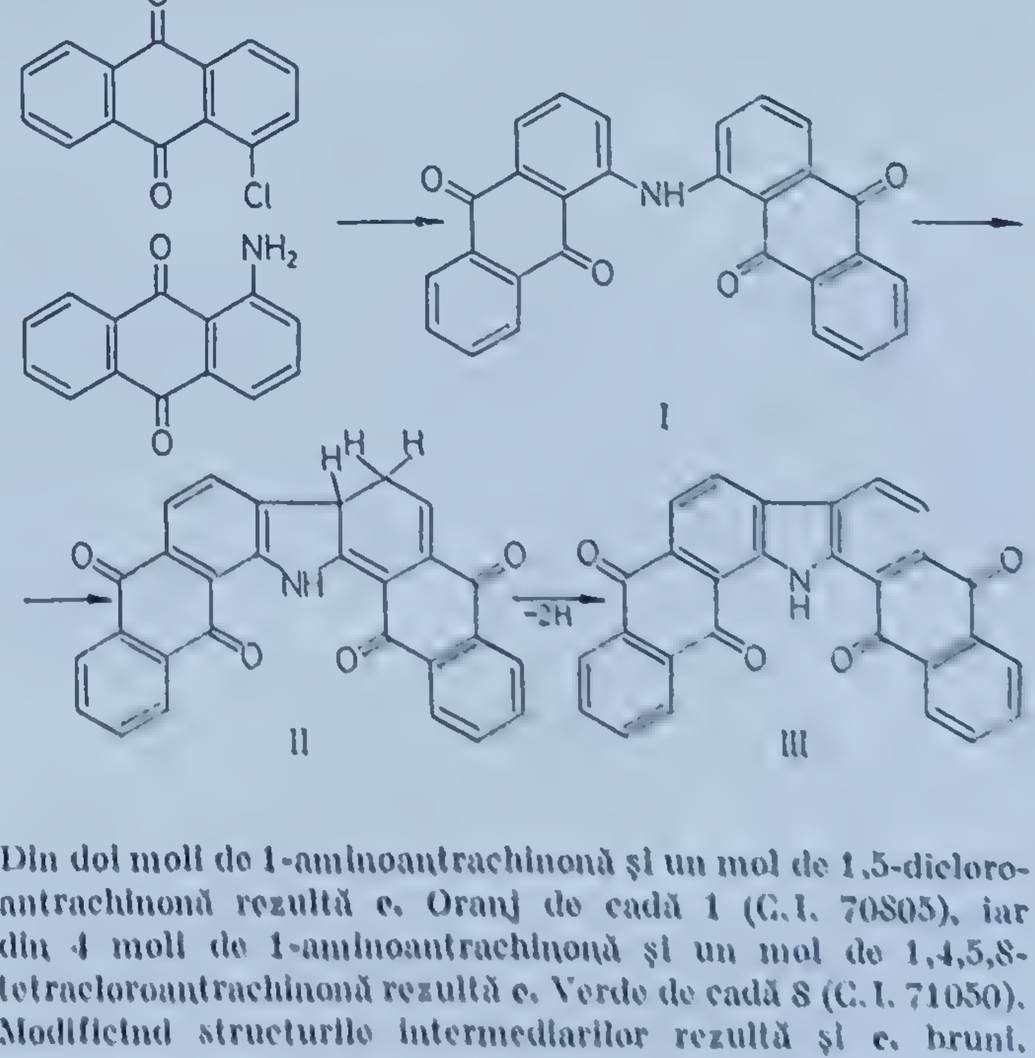


— C. *acilaminoantrachinonici* sînt derivați acilați ai unor α-aminoantrachinone. Drept agenți de acilare se folosesc clorurile acizilor benzoic, izo- și tereftalic ori clorura de cianuril, reacția desfășurîndu-se în solvenți cu punct de fierbere ridicat (nitrobenzen, *o*-diclorobenzen, triclorobenzen), în prezența sau în lipsa unui agent, pentru legarea acidului clorhidric degajat. Produșii rezultați sînt c. de cadă și vopsesc celuloza; de exemplu Roșu de cadă 42 (C.I. 61650) (I), Violet de cadă 5 (C.I. 63353) (II), Galben de cadă 20 (C.I. 64410) (III), Oranj de cadă 18 (C.I. 65705) (IV):



C. *heteropolicicloceionici* sînt c. cu structură condensată mixtă, care reunesc în aceeași moleculă un heterociclu (de obicei cu azot) cu antrachinona, antrona sau benzantrona. C. din această grupă sînt folosiți sub formă de c. de cadă. Aceștia se subîmpart în numeroase clase dintre care:

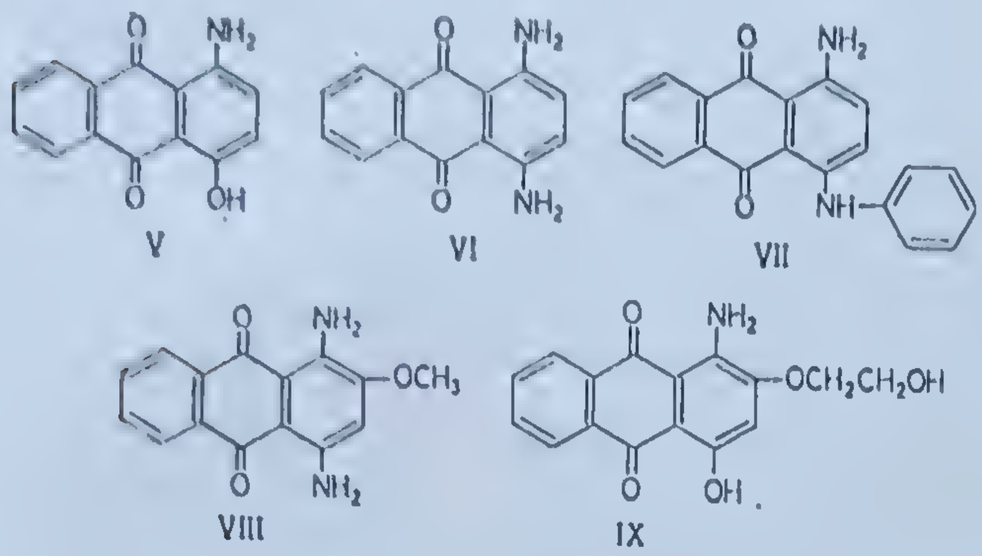
— C. *antrachinoncarbazolici* (diftaloilcarbazoli) au unitatea structurală formată dintr-un nucleu carbazolic, la ale cărui nuclee benzenice sînt condensate două nuclee ftaloil. Se obțin prin condensarea 1-cloroantrachinonelor cu 1-aminoantrachinone, în solvenți cu punct de fierbere ridicat (nitrobenzen, *o*-diclorobenzen), în prezența unui agent pentru captarea acidului clorhidric și a cuprului sau a sărurilor sale drept catalizator, cînd are loc formarea antrimidei (I). Aceasta se ciclizează cu diverși agenți (H_2SO_4, $AlCl_3$, NaOH, $HClSO_3$), reacția purtînd numele de carbazolare (reacția Scholl), rezultînd un dihidroderivat (II), care final se oxidează cu NaClO, sau $Na_2Cr_2O_7$, formînd c. antrachinoncarbazolic (III) (Galben de cadă 28, C.I. 69000):



Din doi moli de 1-aminoantrachinonă și un mol de 1,5-dicloroantrachinonă rezultă c. Oranj de cadă 1 (C.I. 70805), iar din 4 moli de 1-aminoantrachinonă și un mol de 1,4,5,8-tetracloroantrachinonă rezultă c. Verde de cadă 8 (C.I. 71050). Modificînd structurile intermediarilor rezultă și c. bruni, cenușii, oliv etc., cu rezistențe tinctoriale superioare.

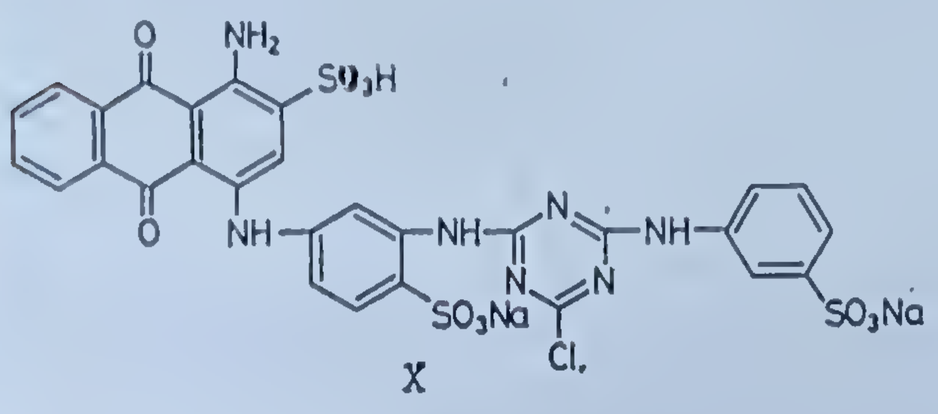
— C. *antrachinonacridonici* (ftaloilacridonici), au structura de bază de tipul (I), la care se ajunge prin ciclizarea compușilor

sulfuric a acidului bromoaminic urmată de substituția grupei, sulfonice cu rest etilenglicolic (IX) :



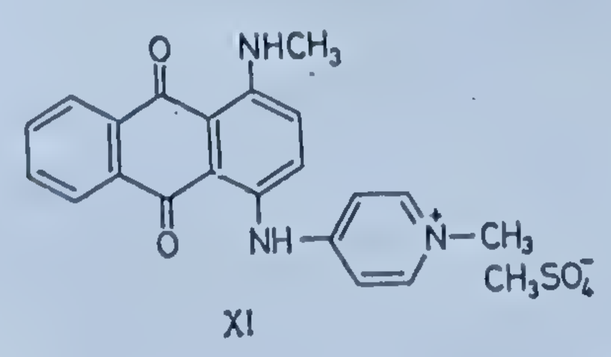
V VI VII VIII IX

— C. *reactivi*, ca de exemplu Albastru reactiv 5 (C.I. 61210) obținut în urma condensării acidului bromoaminic cu acidul 1,3-fenilendiamin-4-sulfonic, urmată de tratarea cu clorură de cianuril și final cu acidul metanilic (X) :



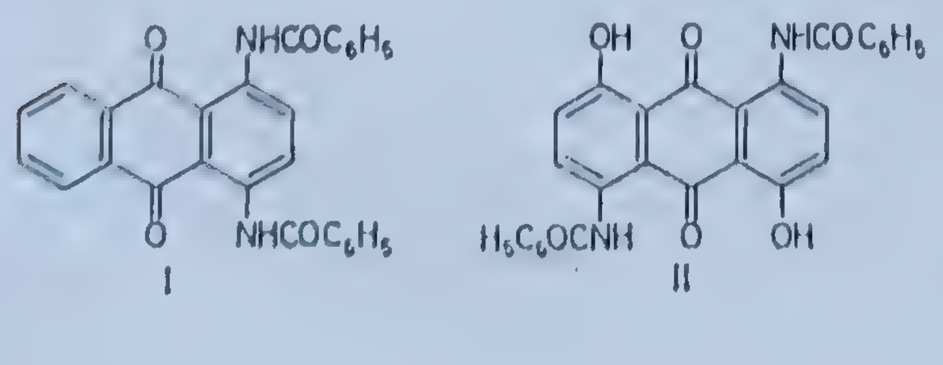
X

— C. *cationici*, ca de exemplu colorant cationic albastru violaceu, obținut la tratarea 1-bromo-4-*N*-metilaminoantrachinonei cu 4-aminopiridină, urmată de cuaternizarea produsului format cu dimetilsulfat (XI) :

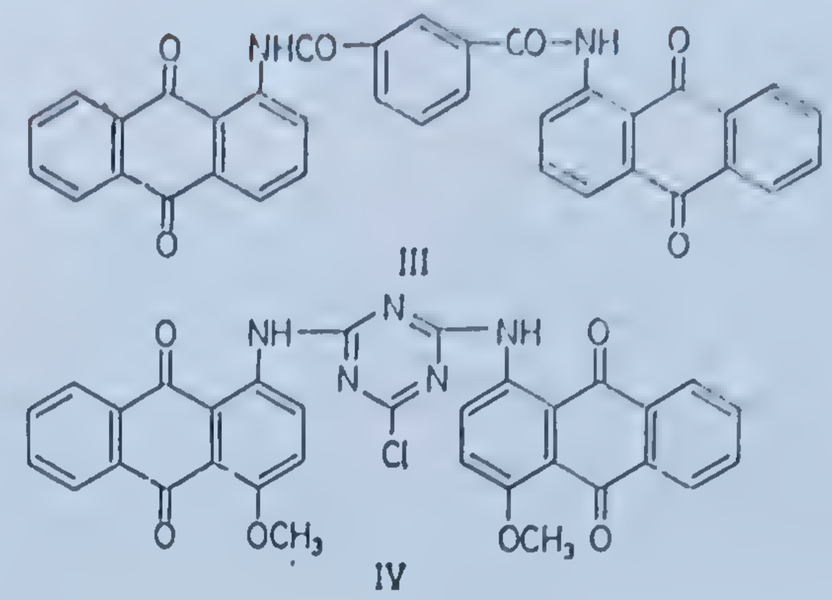


XI

— C. *acilaminoantrachinonici* sînt derivați acilați ai unor α-aminoantrachinone. Drept agenți de acilare se folosesc clorurile acizilor benzoic, izo- și tereftalic ori clorura de cianuril, reacția desfășurîndu-se în solvenți cu punct de fierbere ridicat (nitrobenzen, *o*-diclorobenzen, triclorobenzen), în prezența sau în lipsa unui agent, pentru legarea acidului clorhidric degajat. Produșii rezultați sînt c. de cadă și vopsesc celuloza ; de exemplu Roșu de cadă 42 (C.I. 61650) (I), Violet de cadă 5 (C.I. 63353) (II), Galben de cadă 26 (C.I. 64410) (III), Oranj de cadă 18 (C.I. 65705) (IV) :



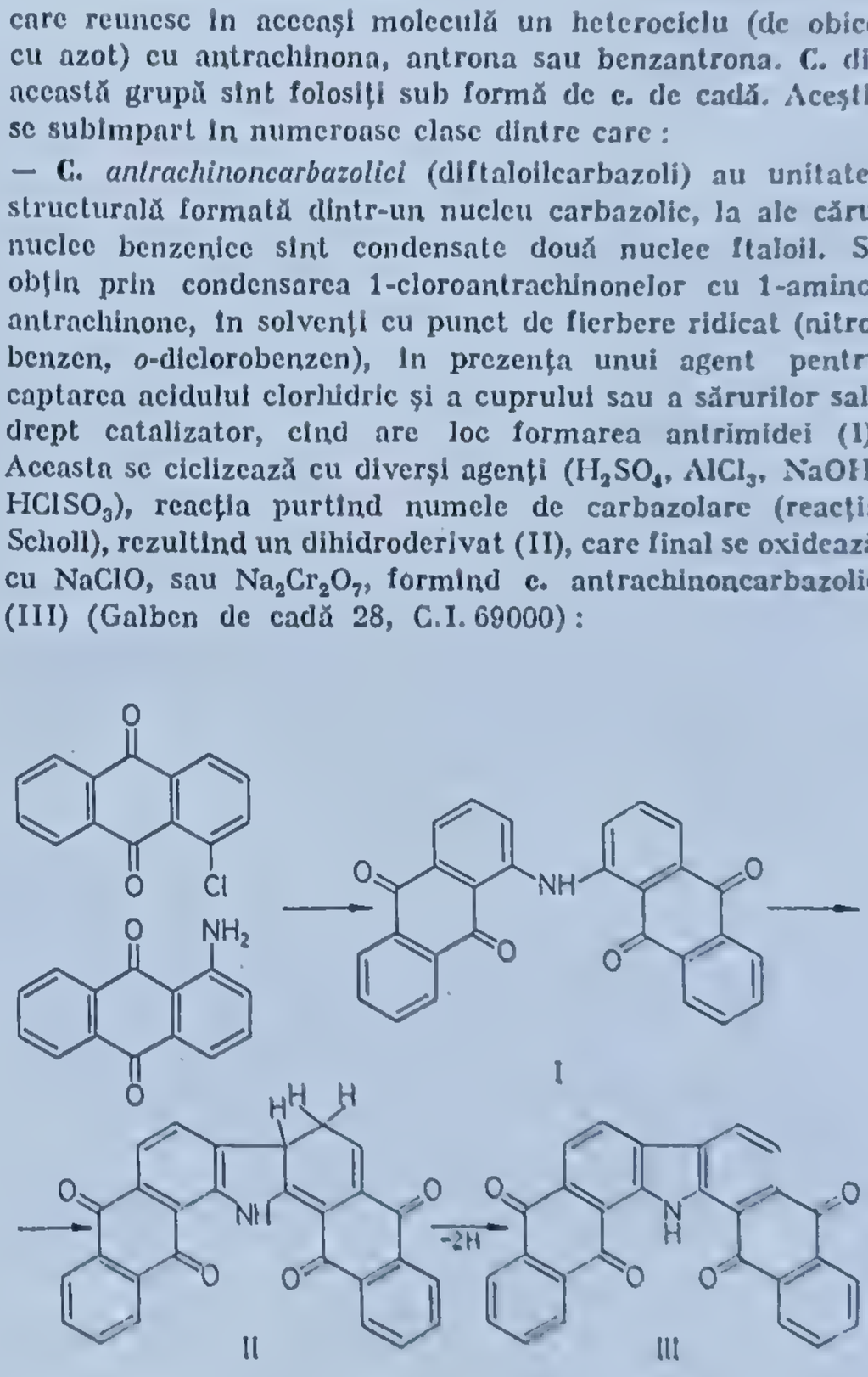
I II



III IV

C. *heteropolicicloceionici* sînt c. cu structură condensată mixtă, care reunesc în aceeași moleculă un heterociclu (de obicei cu azot) cu antrachinona, antrona sau benzantrona. C. din această grupă sînt folosiți sub formă de c. de cadă. Aceștia se subîmpart în numeroase clase dintre care :

— C. *antrachinoncarbazolici* (diftaloilcarbazoli) au unitatea structurală formată dintr-un nucleu carbazolic, la ale cărui nuclee benzenice sînt condensate două nuclee ftaloil. Se obțin prin condensarea 1-cloroantrachinonelor cu 1-aminoantrachinone, în solvenți cu punct de fierbere ridicat (nitrobenzen, *o*-diclorobenzen), în prezența unui agent pentru captarea acidului clorhidric și a cuprului sau a sărurilor sale drept catalizator, cînd are loc formarea antrimidei (I). Aceasta se ciclizează cu diverși agenți (H_2SO_4, $AlCl_3$, NaOH, $HClSO_3$), reacția purtînd numele de carbazolare (reacția Scholl), rezultînd un dihidroderivat (II), care final se oxidează cu NaClO, sau $Na_2Cr_2O_7$, formînd c. antrachinoncarbazolic (III) (Galben de cadă 28, C.I. 69000) :



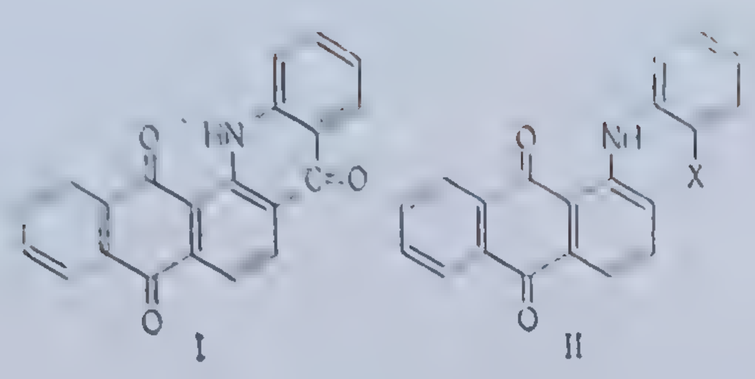
I II III

Din doi moli de 1-aminoantrachinonă și un mol de 1,5-dicloroantrachinonă rezultă c. Oranj de cadă 1 (C.I. 70805), iar din 4 moli de 1-aminoantrachinonă și un mol de 1,4,5,8-tetracloroantrachinonă rezultă c. Verde de cadă 8 (C.I. 71050). Modificînd structurile intermediarilor rezultă și c. bruni, cenușii, oliv etc., cu rezistențe tinctoriale superioare.

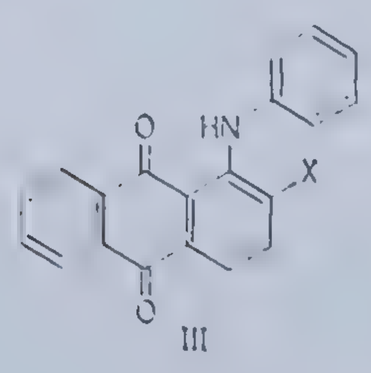
— C. *antrachinonacridonici* (ftaloilacridonici), au structura de bază de tipul (I), la care se ajunge prin ciclizarea compușilor

I II

(II) sau (III):



I II

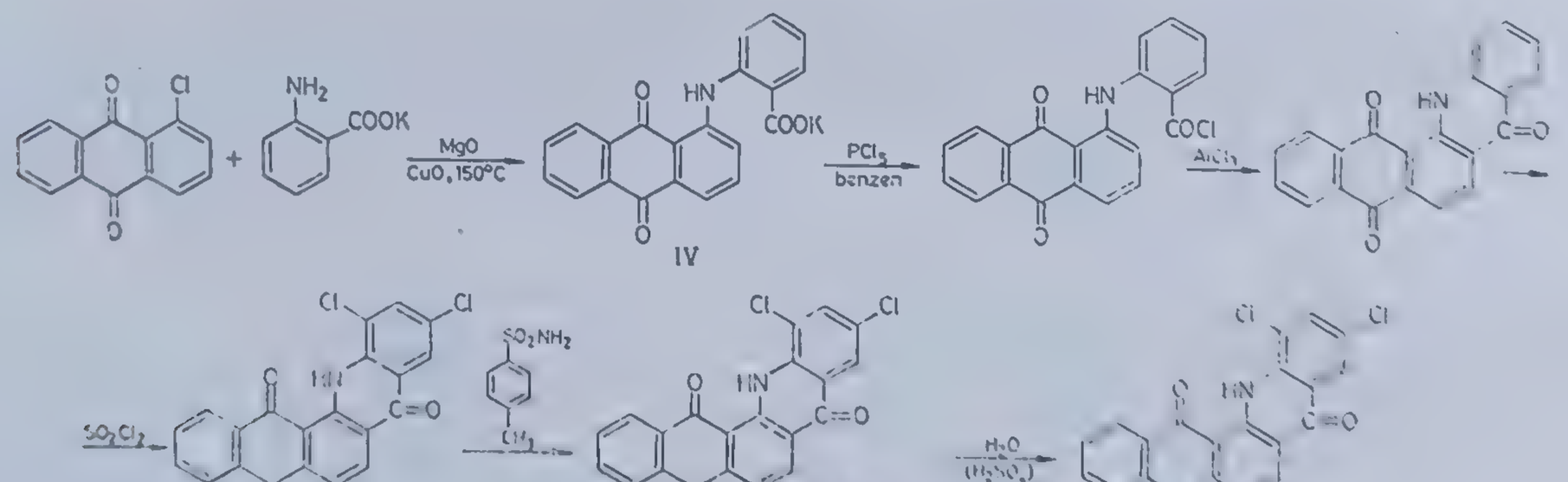


III

în care:

X = COOH, COCl, CN, CH_3COOR.

Obținerea c. antrachinonacridonici constă în arilaminarea 1-cloroantrachinonei cu acid antranilic (sau derivați substituiți ai acestuia), în solvenții cu punct de fierbere ridicat, agent pentru neutralizarea HCl format și un catalizator de cupru, cînd rezultă compusul (IV), care se poate cicliza (acridoniza) în acid sulfuric concentrat ori în acid clorosulfonic; (IV) mai poate fi trecut în clorură acidă și ulterior ciclizat în prezență de $AlCl_3$. Se formează compusul (I) care nu prezintă interes drept c., dar care la clorurare cu SO_2Cl_2 (sau clor gazos) formează c. (V) Violet de cadă 5 (C.I. 67895). Acesta poate reacționa cu 4-toluensulfonamidă și, după hidroliză în H_2SO_4 concentrat, formează c. (VI) Albastru de cadă 33 (C.I. 67915):

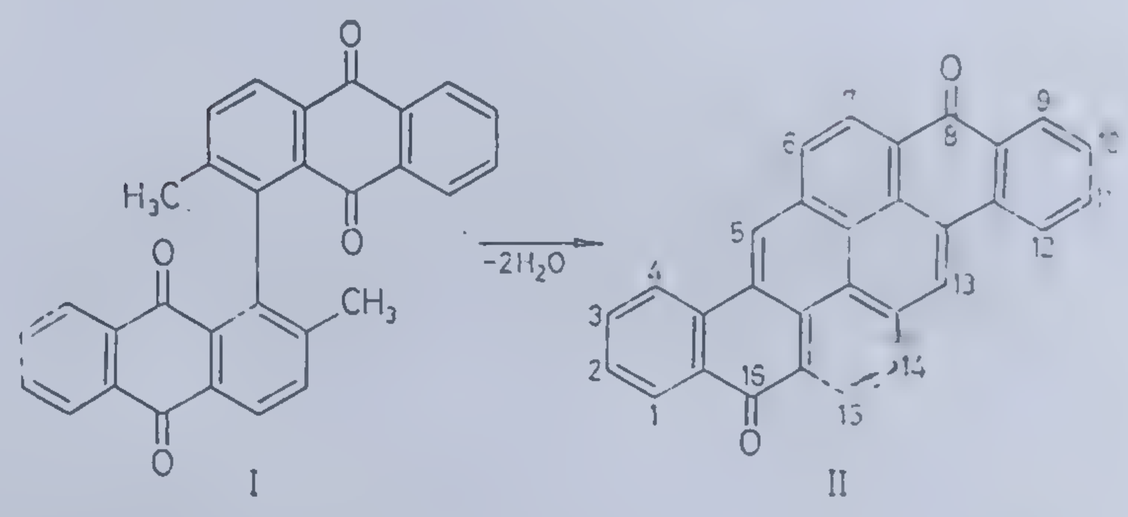


IV V VI

Se pot obține c. din această clasă pornind și de la acidul bromoaminic, care se condensează cu diverși derivați ai acidului antranilic, după care se desfășoară reacția de desulfonare (cu glucoză în mediu alcalin) și ciclizarea cu $HClSO_3$. Majoritatea c. din această clasă se folosesc drept c. de cadă, anumiți reprezentanți utilizîndu-se și drept c. de dispersie. Alte clase ale c. heteropolicicloceto nici sînt reprezentate de c. antrachinonoxazolici, tiazolici, imidazolici, antrachinondihidrazinici (v. *Indantronă*), flavantronici (v. *Flavantrona*), pirazolantronici, heterobenzantronici etc.

C. *policiclocetonici*, sînt tot c. de cadă utilizați la vopsirea fibrelor celulozice. Unii reprezentanți sînt utilizați și drept pigmenți. Ei se subîmpart în mai multe clase dintre care:

— C. *pirantronici*, avînd drept reprezentant principal pirantrona (II) Oranj de cadă 9 (C.I. 59700), care se obține prin condensarea intramoleculară a 2,2'-dimetil-1,1'-diantrachinonilului (dichinil) (I) prin fierbere la reflux cu KOH în izobutanol urmată de oxidarea leucoderivatului format:

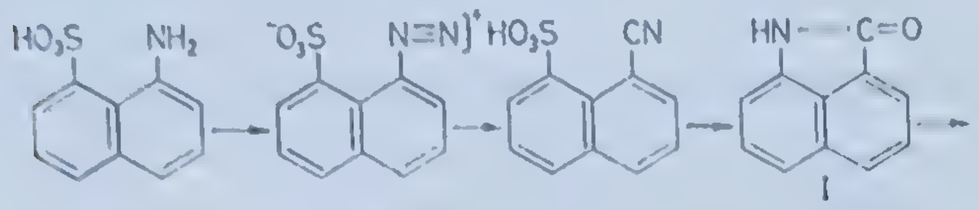


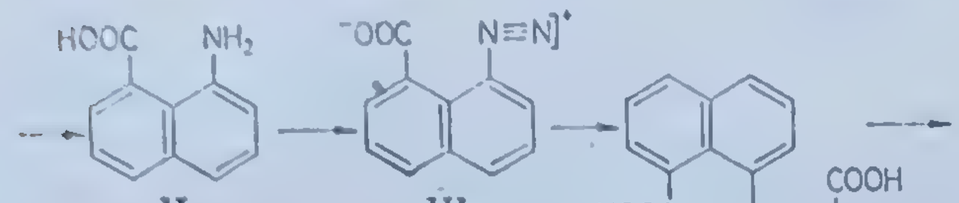
I II

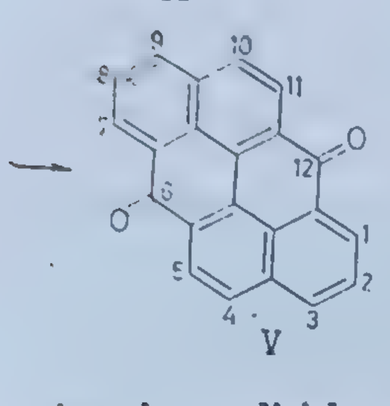
La rîndul său, dichinilul rezultă la încălzirea în piridină și *o*-diclorobenzen, în prezență de cupru, a 1-cloro-2-metilantrachinonei, sau la tratarea sării de diazoniu a 1-amino-2-metilantrachinonei cu CuCl. La bromurarea pirantronei se formează 4,12-dibromopirantrona care este tot un c. de cadă, Oranj de cadă 2 (C.I. 59705), folosit și drept pigment.

— C. *antantronici* sînt în special derivații dihalogenați ai antantronei. Aceasta se obține industrial din acidul 1-naftilamin-8-sulfonic (acidul Peri) care se diazotează, sarea de diazoniu trecînd în cianoderivat prin tratare cu CuCN. Acesta, prin încălzire cu soluție apoasă de KOH, trece în naftostiril (I), care se hidrolizează la acid 1-naftilamin-8-carboxilic (II). Prin tratarea sării de diazoniu a acestuia (III) cu CuCl se obține acidul Dinah (IV) (acidul 1,1'-dinaftil-8,8'-dicarboxilic) care se ciclizează în H_2SO_4 cu formarea antantronei (V). Prin bromurarea antantronei se formează 2,8-dibromoantantrona, Oranj de cadă 3 (C.I. 59300), care se folosește și drept pigment, iar la clorurare se obține 2,8-

dicloroantantrona, Oranj de cadă 19 (C.I. 59305). Prin arilaminarea acestora se obţin c. de nuanţe închise :



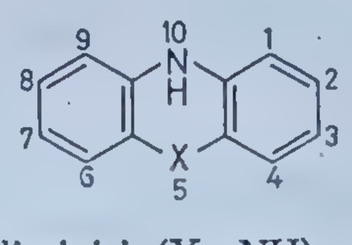




II III IV V

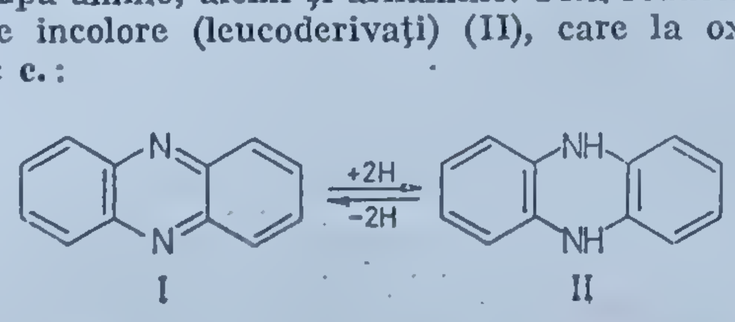
În categoria c. policiclocetonici se mai întîlnesc c. dibenzpirenchinonici, dibenzantronici (v. *Violantrona*) etc.

C. *azinici* au formula generală :



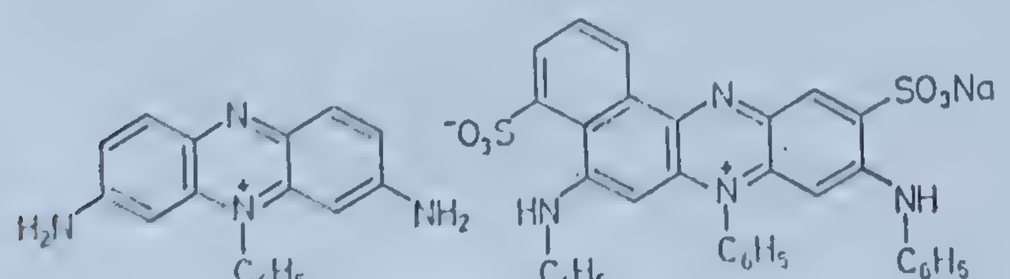
şi înglobează c. *diazinici* (X=NH), *oxazinici* (X=O) şi *tiazinici* (X=S), în poziţia 3 şi 7, existînd grupări amino, alchilamino, dialchilamino sau hidroxi drept auxocromi. C. azinici sînt c. bazici şi vopsesc fibrele proteice şi bumbacul (mordantat cu tanin şi emetic). Unii c. azinici se folosesc la colorarea lacurilor şi uleiurilor.

— C. *diazinici* sînt derivaţi ai fenazinei (I), care are în poziţiile 3 şi 7 grupa amino, alchil şi arilamino. Prin reducere trec în substanţe incolore (leucoderivaţi) (II), care la oxidare cu aer refac c. :



I II

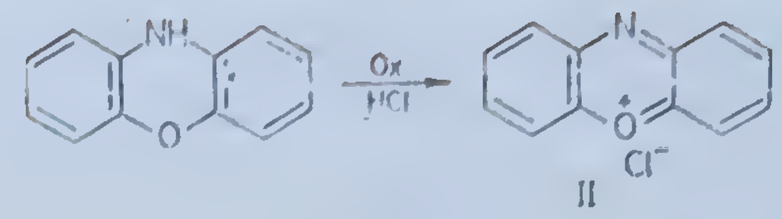
Prezintă interes practic c. din grupa safraninelor, de exemplu Safranina B (III) (c. bazic roşu) care rezultă în urma oxidării în mediu acid a unui amestec de 1,4-fenilendiamină şi anilină, şi unii c. acizi, ca de exemplu Albastru rezistent pentru lînă BL (IV), obţinut la oxidarea unui amestec de acid 1,3-di(fenilamino)-naftalin-8-sulfonic şi acid 4-aminodifenilamino-2-sulfonic :



III IV

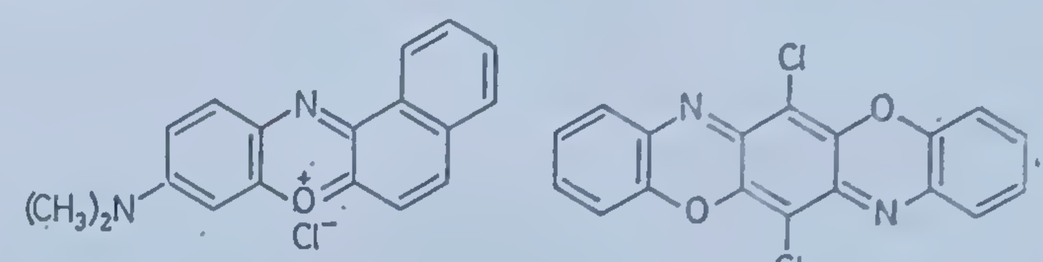
Din această clasă fac parte indulinele, nigrozinele şi negrul de anilină (v. *Negru de anilină*).

— C. *oxazinici*, sînt derivaţi ai fenoxatinei (I), care prin oxidare în mediu acid trece într-o sare de fenoxazoniu (II) colorată :



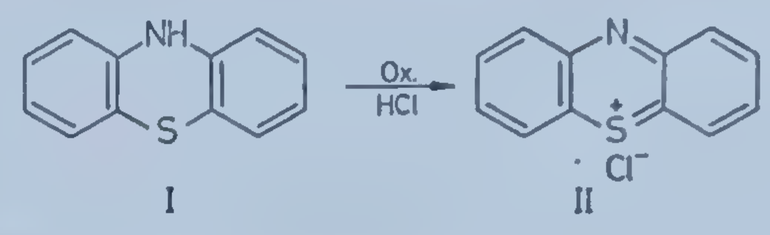
II

C. oxazinici conţin drept auxocromi, în poziţia *para* faţă de azotul oxazinic, grupe amino sau hidroxi. Un c. oxazinic bazic este Albastru Meldola, Albastru bazic 6 (C.I. 51175) (III), care se obţine prin condensarea clorhidratului 4-nitrozo-*N*,*N*'-dimetilanilinei cu 2-naftol, în alcool etilic în prezenţă de $ZnCl_2$. Se cunosc şi c. oxazinici substantivi, importanţă practică avînd însă pigmenţii dioxazinici (IV) rezultaţi la condensarea cloranilului cu diverse ortoalcoxi (sau ariloxi) aniline, urmată de ciclizare :



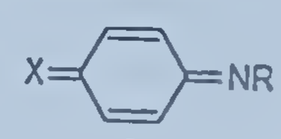
III IV

— C. *tiazinici* sînt derivaţi ai fenotiazinei (I), care prin oxidare în mediu acid trec într-o sare colorată de fenaztioniu (II) :



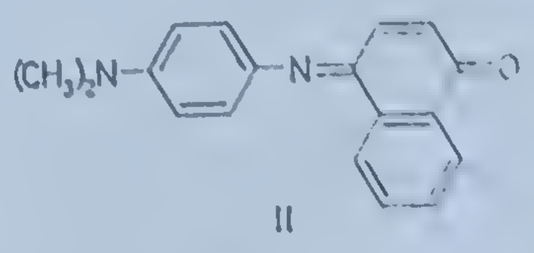
I II

C. tiazinici conţin drept auxocromi în poziţia *para* faţă de azotul tiazinic grupa amino, alchilamino. Sînt c. bazici cu nuanţe violete, albastre şi verzi (v. *Albastru de metilen*). C. *chinoniminici* au formula generală (I) şi sînt derivaţi de *p*-chinonimină (X=O, R=H) sau *p*-chinondiimină (X=NH, R=H). Dintre produsele cu structuri mai simple fac parte :



I

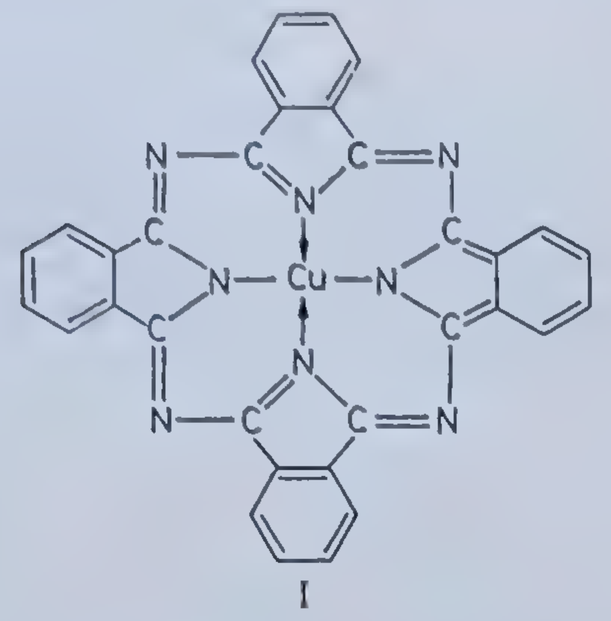
indaminele (X=*p*-$Alc_2NC_6H_4$, R=Alc), *indanilinele* (X=O, R=*p*-$Alc_2NC_6H_4$), *indofenolii* (X=O, R=*p*-C_6H_4OH). Ei se obţin prin oxidarea unui amestec de *p*-fenilendiamină cu amine aromatice primare sau fenoli, sau prin condensarea *p*-nitrozofenolului cu amine aromatice sau fenoli ; de exemplu Albastru de α-naftol (Albastru solvent 22, C.I. 49705) (II), care se obţine prin condensarea *p*-nitrozo-*N*,*N*'-dimetilanilinei cu α-naftolul în mediu acid. C. chinoniminici se folosesc la vopsirea ţesăturilor proteice, a blănurilor, în fotografia color, în industria lacurilor :



II

C. *ftaloclaninici* sînt c. albaştri şi verzi, în cele mai multe cazuri combinaţii complexe cu diverse metale, dintre care cea mai importantă este ftaloclanina de cupru, Pigment albastru 15 (C.I. 74160) (I), unul dintre cei mai rezistenţi pigmenţi, cunoscut sub numele de Albastru Heliogen B. Ftaloclanina de cupru se fabrică prin încălzirea la 260—300°C a ftalonitrilului cu CuCl prin procedeul uscat sau umed (în

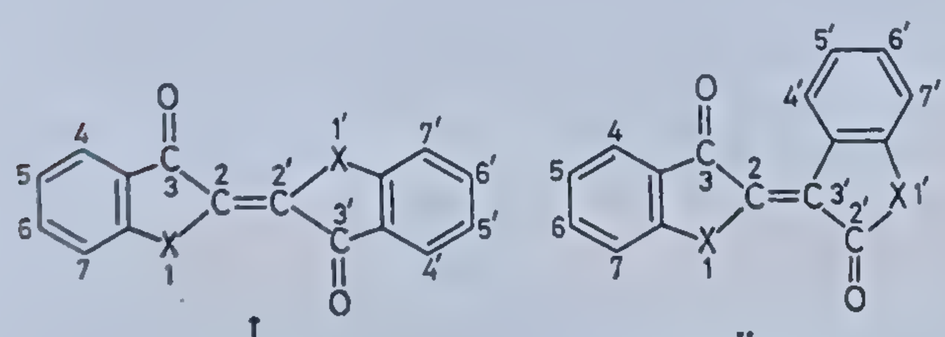
solvent) sau prin încălzirea în triclorobenzen la 200°C a unui amestec format din anhidridă ftalică, clorură cuproasă uree şi molibdat de amoniu. După îndepărtarea solventului



I

şi purificarea alcalină şi acidă, produsul brut se dizolvă în H_2SO_4 conc. şi se reprecipită în apă, rezultînd forma cristalină α, cu valoare tinctorială ridicată. Se poate obţine şi o formă cristalină β, cu proprietăţi tinctoriale bune. Prin clorurarea ftalocianinei de cupru (se pot introduce pînă la 16 atomi de clor în moleculă) se obţine ftalocianina de cupru clorurată, Verde Heliogen G, Pigment verde 7 (C.I. 74260), un pigment verde de asemenea mult utilizat. Se mai fabrică şi ftalocianina fără metal. Aceşti pigmenţi ftalocianinici se utilizează la prepararea lacurilor şi vopselelor, a cernelurilor tipografice, la colorarea materialelor plastice şi a cauciucurilor. Se cunosc de asemenea c. substantivi, de sulf şi reactivi derivaţi ai ftalocianinei de cupru, precum şi un c. de cadă (ftalocianina de cobalt).

C. *indigoizi şi tioindigoizi* au structura generală de tipul :

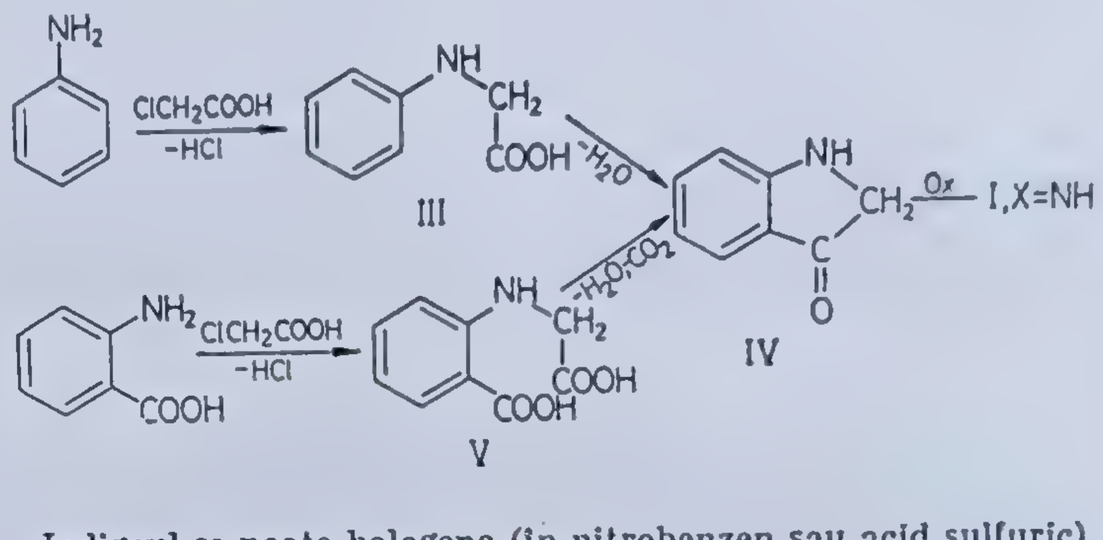


I II

în care :

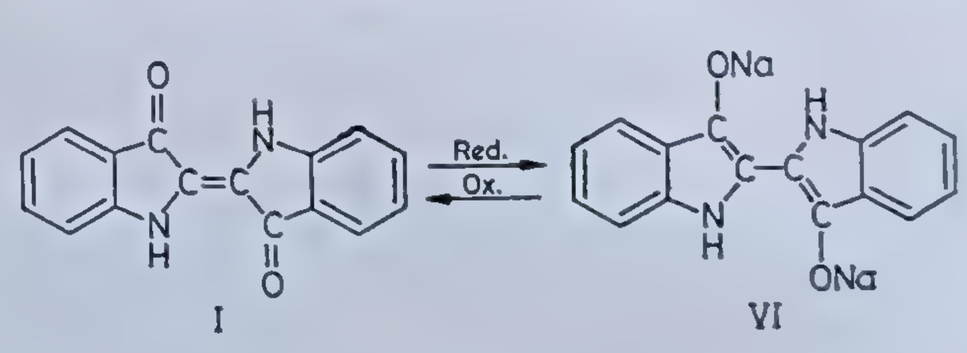
I—X=NH(2,2′-diindolil-3,3′-diona)-c. indigoizi liniari
I—X=S(2,2′-ditionaftenil-3,3′-diona) — c. tioindigoizi liniari
II—X=NH(2-indolil-3-izoindolil-3,2′-diona) — c. indigoizi angulari
II—X=S(2-tionaftenil-3′-izotionaftenil-3,2′-diona) — c. tioindigoizi angulari. Se cunosc şi c. indigoizi-tioindigoizi liniari sau angulari. Sînt în general c. de cadă, utilizaţi la vopsirea sau imprimarea bumbacului, unii fiind folosiţi şi drept pigmenţi.

— C. *indigoizi* au drept reprezentant de bază *Indigoul* (I) X=NH, Albastru de cadă 1 (C.I. 73000), $C_{16}H_{10}O_2N_2$, masa mol. 267,27, cristale albastre cu luciu metalic, p.t. 390...392°C, cu descompunere; greu solubil în solvenţi organici. Este cunoscut încă din antichitate, cînd se extrăgea dintr-o serie de plante (*Indigofera tinctoria*) în care se găseşte sub forma unui glucozid al indoxilului (indican), alături de un izomer al său, indirubina (II), X=NH. Se cunosc numeroase sinteze ale indigoului, ca de exemplu cea care porneşte de la anilină şi acid cloroacetic, cu formarea de fenilglicerină (III), care prin fuziune alcalină cu amestec de $NaNH_2$, KOH, NaOH, la 200°C, formează indoxilul (IV), care la oxidare trece în indigo, sau din acid antranilic condensat cu acid cloroacetic cu formare de acid fenilglicin-2-carboxilic (V), din care prin fuziune alcalină urmată de oxidare rezultă indigoul :



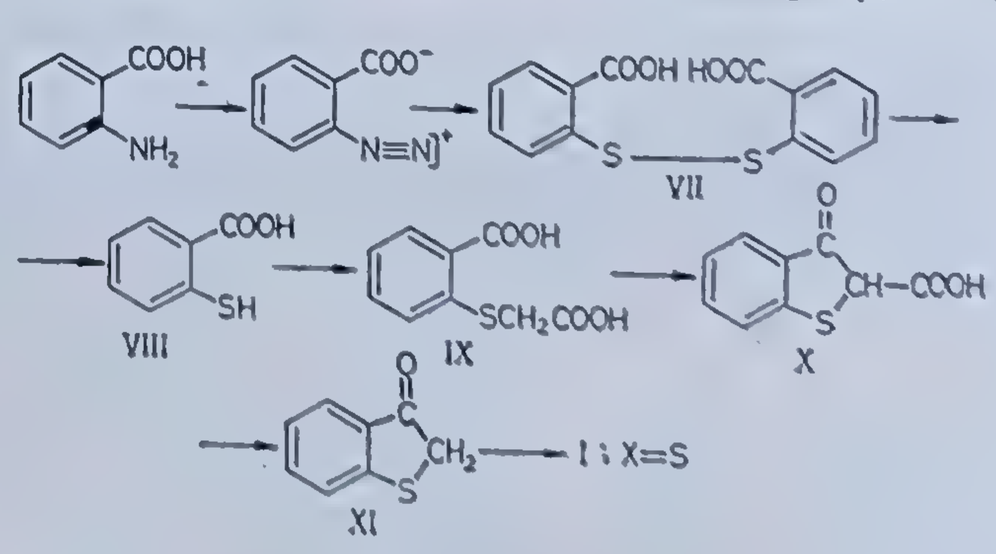
III IV V

Indigoul se poate halogena (în nitrobenzen sau acid sulfuric), rezultînd 5,5′-dibromoindigo, Albastru de cadă 35 (C.I. 73060), 5,5′,7,7′-tetrabromoindigo, Albastru de cadă 5 (C.I. 73065), 5,5′,7,7′-tetracloroindigo, Albastru de cadă 41 (C.I. 73040). La sulfonare se formează acidul 5,5′-disulfonic Indigocarmin, Albastru acid 74 (C.I. 75015), folosit drept c., acid şi alimentar. La reducerea cu $Na_2S_2O_4$, în mediu alcalin, indigoul trece în leucoindigo (VI), care prezintă substantivitate pentru fibrele celulozice. La oxidare la aer se reface c. :



I VI

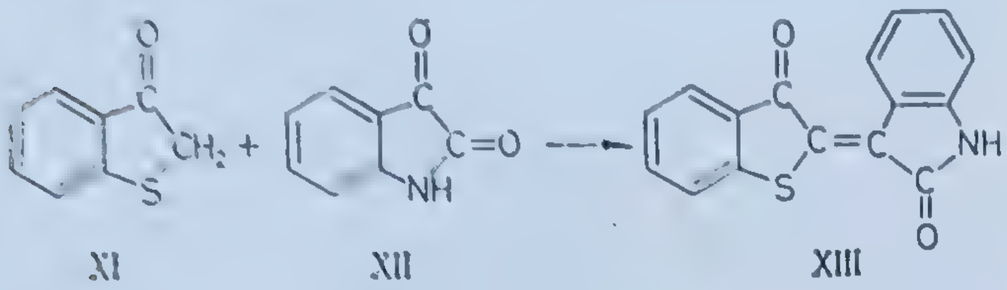
— C. *tioindigoizi* au o mare varietate de nuanţe, de la oranj la negru, reprezentantul de bază fiind *Tioindigoul*, Roşu de cadă 41 (C.I. 73300), I, X=S. Acesta se poate obţine prin diazotarea acidului antranilic, tratarea cu Na_2S_2 a sării de diazoniu cu formarea unei disulfuri (VII), care se reduce la acid tiosalicilic (VIII). Acesta se condensează cu acid cloroacetic, iar acidul feniltioglicin-2-carboxilic format (IX) se supune unei fuziuni alcaline. Acidul tioindoxil-2-carboxilic (X) se decarboxilează cu formarea tioindoxilului (XI), care prin dehidrogenare cu sulf trece în tioindigo (I, X=S) :



VII VIII IX X XI

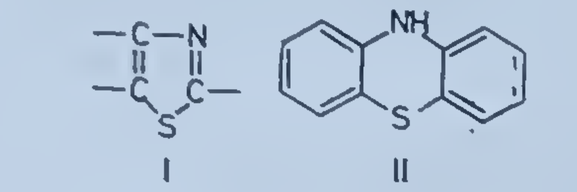
Se cunosc numeroşi derivaţi ai tioindigoului, ca de exemplu 6,6′-diclorotioindigo, Roşu de cadă 47 (C.I. 73305), 6,6′-dietoxitioindigo (Oranj de cadă 5, C.I. 73335), 5,5′-dicloro-7,7′-dimetiltioindigo (Violet de cadă 2, C.I. 73385), 4,4′,7,7′-tetraclorotioindigo (Roşu pigment 88) etc. Există numeroşi c. indigoizi — tioindigoizi liniari sau angulari, care se obţin

pe căi foarte variate. De exemplu, prin condensarea tioindoxilului (XI) cu izatina (XII) rezultă un c. ecarlat (XIII):

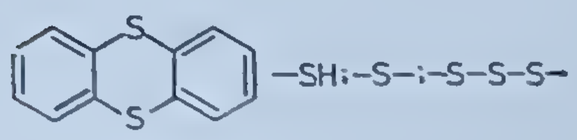


XI XII XIII

C. *de sulf* rezultă în urma topirii cu sulf sau fierberii cu polisulfură de sodiu a unor amino- şi nitroderivaţi aromatici, nitro- şi nitrozofenoli, indofenoli, indoaniline etc. Sînt produse insolubile în apă, iar pentru a vopsi (fibrele celulozice) se reduc cu sulfură de sodiu, transformîndu-se în leucoderivaţi, ale căror săruri de sodiu sînt solubile şi pot vopsi prin substantivitate materialul textil. Ulterior, la oxidarea la aer se reface c. C. de sulf sînt rezistenţi la lumină şi tratamente umede. Nuanţele lor nu sînt prea vii, dar datorită uşurinţei de fabricare şi a preţului de cost scăzut se folosesc în cantităţi mari. Structura c. de sulf nu s-a putut determina cu exactitate deoarece ei reprezintă amestecuri. În procesul de sulfurizare, sulful intră în formarea moleculei sub formă de cicluri tiazolice (I), tiazinice (II), tiantrenice (III) etc., precum şi în catene laterale sub forma unor grupări mercapto (IV), sulfidică (V), polisulfidică (VI) etc.:



I II



III IV V VI

Toţi c. de sulf conţin punţi formate din doi atomi de sulf între diferitele părţi ale moleculei (VII). Prin reducere trec în leucoderivaţi solubili (VIII) (tiofenoli) ale căror săruri de sodiu sînt solubile:

$$4\,Ar{-}S{-}S{-}Ar + 2\,Na_2S + 6\,NaOH \rightarrow$$
VII
$$\rightarrow 8\,ArSNa + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O$$
VIII

La oxidare, sărurile de sodiu ale tiofenolilor refac c. de sulf cu punţile de sulf, insolubil în apă:

$$2\,ArSNa + H_2O + O \rightarrow Ar{-}S{-}S{-}Ar + 2\,NaOH$$

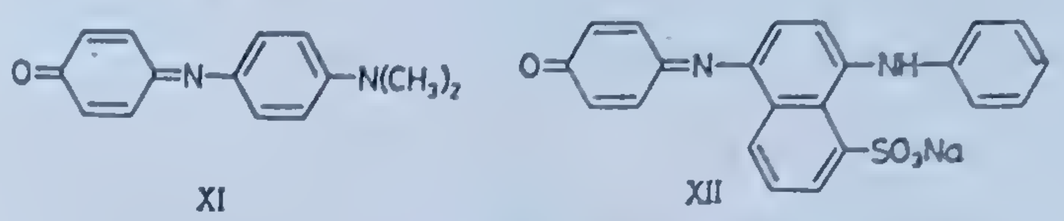
În urma unor procese de topire cu sulf, coacere sau fierbere cu polisulfură de sodiu a materiilor prime organice, rezultă o mare varietate de c.

C. de sulf *galben şi portocaliu* se obţin prin topirea cu sulf la 200—230°C a 1,3-metatoluilendiaminei, cu sau fără adaus de benzidină, 4-nitroanilină etc. **C. de sulf** *bruni şi oliv* rezultă la coacerea cu polisulfură, la 260°C, a 2,4-dinitro-4′-hidroxidifenilaminei, 4-nitroanilinei, a antracenului etc.

C. *de sulf maron şi brun-roşietici* se obţin în urma fierberii cu polisulfură a unor azine, ca de exemplu 2-amino-8-hidroxifenazina (IX) sau 2-amino-8-hidroxi-3-metilfenazina (X):

IX X

C. *de sulf albaştri şi verzi* se formează prin fierberea cu polisulfură a unor indoaniline sau indofenoli. De exemplu, un c. albastru rezultă din indoanilina (XI), iar unul verde din indoanilina (XII):

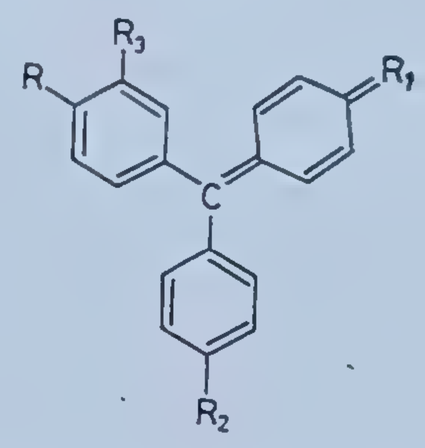


XI XII

C. *de sulf negri* se obţin prin polisulfurarea 2,4-dinitro-4′-hidroxidifenilaminei, la 140—160°C, sau prin fierberea cu polisulfură a 2,4-dinitrofenolului.

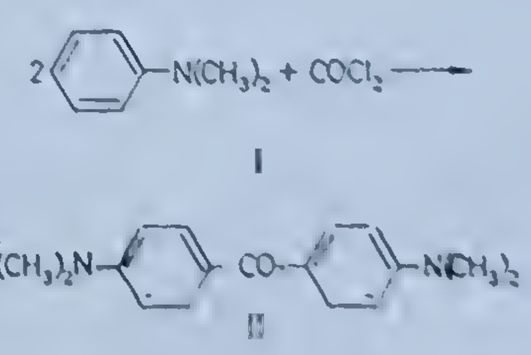
C. *trifenilmetanici* sînt unii dintre cei mai vechi c. de sinteză. Au culori vii, de la roşu la verde, dar rezistenţe tinctoriale scăzute. În funcţie de grupele funcţionale pe care le posedă ei pot fi bazici sau acizi. **C.** trifenilmetanici bazici dau cu heteropoliacizii de tip fosfowolframici, fosfomolibdenici etc. combinaţii insolubile în apă, cu nuanţe vii şi rezistente, utilizate în poligrafie (pigmenţi Fanal). **C.** trifenilmetanici se împart în două grupe: amino şi respectiv hidroxitrifenilmetanici.

C. *aminotrifenilmetanici* au formula generală (I) şi se obţin pe căi variate. *Verde Malachit, Verde bazic* 4 (C.I. 42000),



în care $R_1{=}R{=}N(CH_3)_2$, $R_2{=}R_3{=}H$, rezultă prin condensarea la reflux a benzaldehidei cu 2 moli de *N,N*-dimetilanilină, în prezenţă de HCl. După eliminarea excesului de dimetilanilină, prin antrenare cu abur, leucobaza se oxidează cu PbO_2 şi se acidulează. **C.** se separă sub formă de oxalat. *Fuxina, Violet bazic* 14 (C.I. 42510), în care $R{=}R_1{=}R_2{=}NH_2$, $R_3{=}CH_3$, se obţine prin oxidarea unui amestec de anilină cu 2- şi 4-toluidină.

Violetul cristalizat, Violet bazic 3 (C.I. 42555), în care $R{=}R_1{=}R_2{=}N(CH_3)_2$, $R_3{=}H$, se obţine prin fosgenarea *N,N*-dimetilanilinei cu formarea cetonei lui Michler (II), care condensează în continuare cu încă un mol de dimetilanilină. Final, **c.** se separă prin acidulare cu HCl şi salifiere cu NaCl:



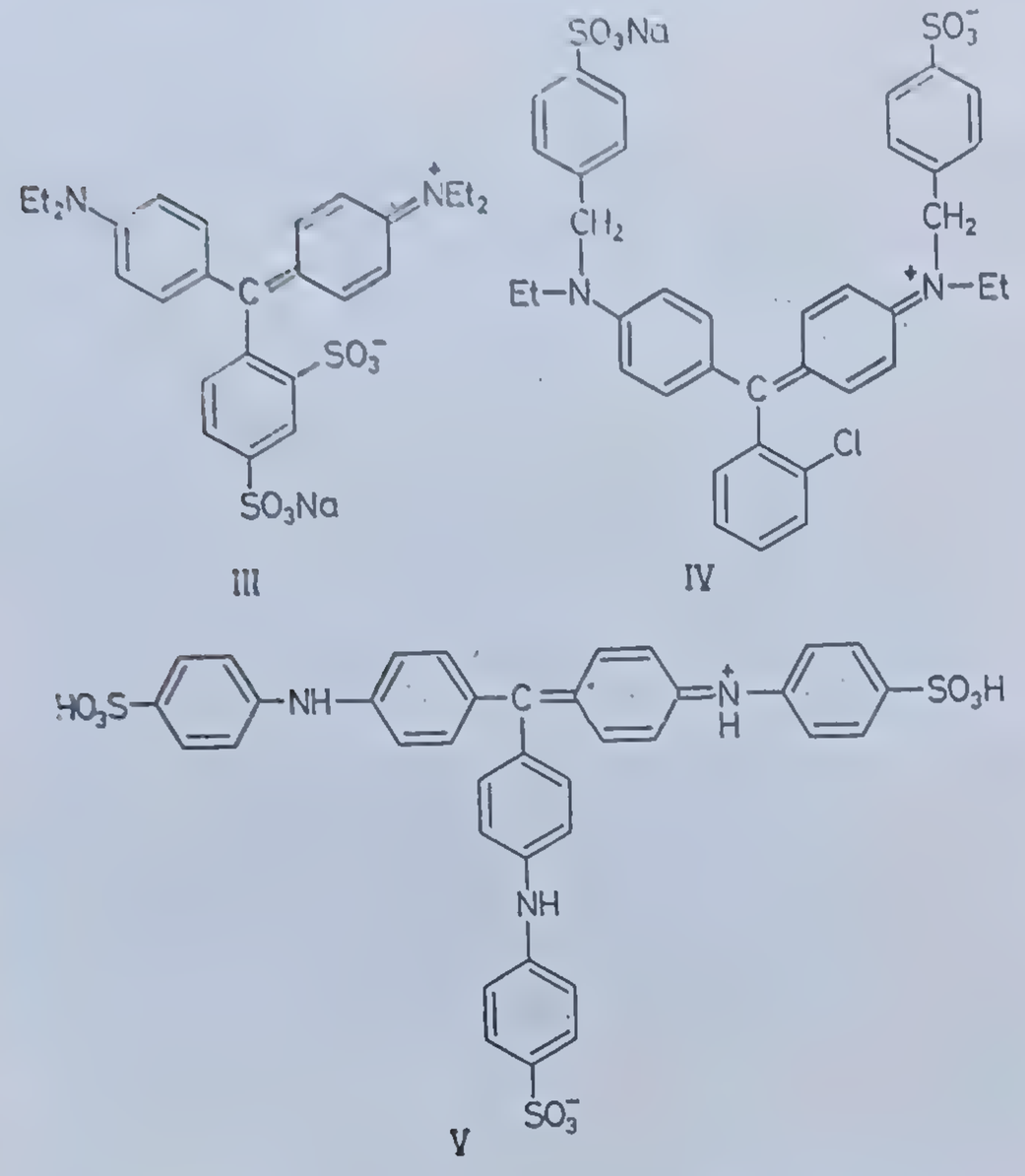
I

II

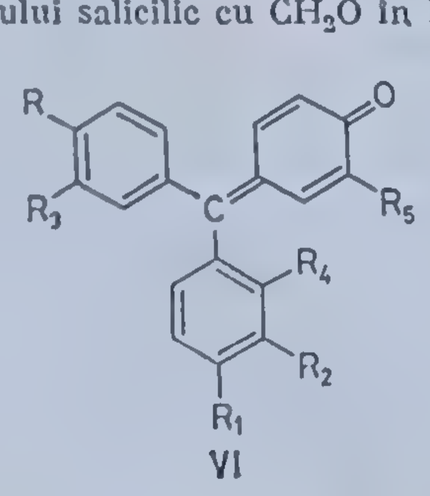
Violetul de metil, Violet bazic 1 (C.I. 42535), în care $R_1{=}R_2{=}N(CH_3)_2$, $R{=}NHCH_3$, $R_3{=}H$, rezultă la oxidarea cu aer a *N,N*-dimetilanilinei în prezenţă de $CuSO_4$ drept catalizator. Introducerea a două grupe sulfonice în **c.** aminotrifenilmetanici conferă acestora un caracter de **c.** acizi, putînd vopsi lîna. De exemplu, **c.** *Albastrul acid 1* (C.I. 42045) (III) rezultă la condensarea unui mol acid benzaldehid-2,4-disulfonic cu doi moli *N,N*-dietilanilină, urmată de oxidare în mediu

acid și trecerea în sare de sodiu. **C.** *Verde acid 9* (C.I. 42100) (IV) se obține prin condensarea a doi moli din produsul de sulfonare a *N*-benzil-*N*-etilanilinei cu 1 mol 2-clorobenzaldehidă, urmată de oxidare în mediu acid.

C. *Albastrul de cerneală, Albastru acid 93* (C.I. 42780) (V) se obține prin fenilarea *Fuxinei*, urmată de sulfonare:



C. *hidroxitrifenilmetanici* au formula generală (VI). Au o importanță aplicativă mai redusă decît **c.** aminotrifenil metanici, prezentînd interes în special cei care au și grupări carboxilice, putînd fi folosiți și drept **c.** cromatabili. De exemplu **c.** *Crom violet, Violet mordant 39* (C.I. 43810), în care $R=R_1=OH$, $R_2=R_3=R_5=COOH$, $R_4=H$, rezultă la condensarea acidului salicilic cu CH_2O în H_2SO_4 concentrat,

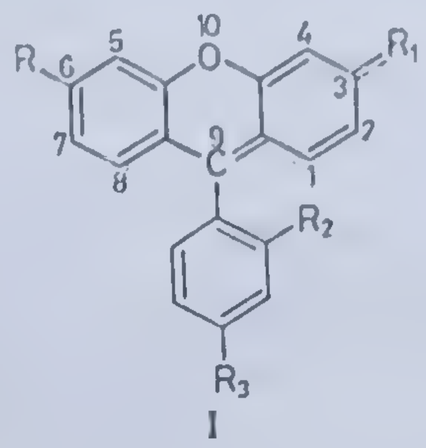


VI

urmată de oxidare. Cu sărurile de crom dau coloranții roșii violete. *Fenolftaleina*, în care $R=OH$, $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=COOH$, se obține prin condensarea anhidridei ftalice cu 2 moli fenol, în prezență de H_2SO_4 conc. sau $ZnCl_2$ anhidră. Se utilizează drept indicator *p*H = 8,3—10 (de la incolor la roșu).

Roșu de fenol, în care $R=OH$, $R_1=R_2=R_3=R_5=H$, $R_4=SO_3H$, se obține din anhidrida acidului 2-sulfobenzoic și 2 moli de fenol. Este utilizat ca indicator, *p*H = 6,8—8,4 (de la galben la roșu). *Crezolftaleina*, în care $R=OH$, $R_1=R_3=H$, $R_2=R_5=CH_3$, $R_4=COOH$, rezultă ca și fenolftaleina, utilizînd în loc de fenol, 2-crezol. Este folosită tot drept indicator, *p*H = 8,2—9,8 (incolor la roșu).

C. *xantenici* sînt derivați de xantenă și au formula generală (I), reprezentanții mai importanți avînd în pozițiile 3 și 6 ale 9-fenil xantenei, grupe alchilamino, arilamino sau hidroxi.



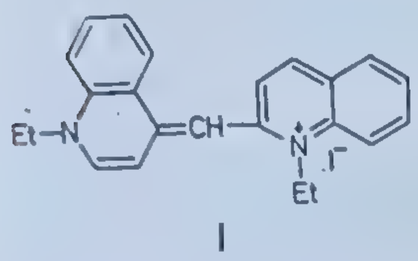
I

Sînt **c.** de nuanțe de la galben la albastru, de mare violeciune, dar cu rezistențe slabe. Pot fi **c.** bazici sau acizi, o parte din ei avînd o puternică fluorescență. Prezintă interes aplicativ grupa rodaminelor (**c.** aminoxantenici) și grupa fluoresceinelor (**c.** hidroxixantenici). De exemplu, un **c.** aminoxantenic este *Rodamina B, Violet bazic 10* (C.I. 45170), în care $R=R_1=NEt_2$, $R_2=COOH$, $R_3=H$, care se obține prin topirea anhidridei ftalice cu 3-*N*,*N*-dietilaminofenol și $ZnCl_2$ (sau H_2SO_4) la 180°C. Se utilizează la prepararea cernelurilor, vopsirea hîrtiei sau la obținerea lacurilor Fanal. Prin esterificarea grupei carboxil cu alcool etilic sau clorură de etil sub presiune rezultă un **c.** cu o nuanță mai violet, *Rodamina 3 B, Violet bazic 11* (C.I. 45175), cu aceleași domenii de utilizări. Un **c.** acid din această grupă este *Sulforodamina B, Roșu acid 52* (C.I. 45100), în care $R=R_1=NEt_2$, $R_3=R_3=SO_3H$, rezultat la condensarea 3-*N*,*N*-dietilaminofenolului cu acidul benzaldehid-2,4-disulfonic. Dintre derivații hidroxixantenici, *Fluoresceina*, (C.I. 45350), în care $R=R_1=OH$, $R_2=COOH$, $R_3=H$, este reprezentantul de bază. Se obține prin condensarea anhidridei ftalice cu 2 moli rezorcină, la 180—200°C, în prezență de $ZnCl_2$. Se dizolvă ușor în apă sub formă de sare de sodiu, cu o colorație roșie cu fluorescență verde-galbenă. Se utilizează la marcarea cursurilor apelor subterane. Prin bromurarea *Fluoresceinei* rezultă 2,4,5,7-tetrabromoderivatul, *Eosina G, Roșu acid 87* (C.I. 45380), utilizată la prepararea cernelurilor, în microbiologie. Prin esterificarea grupei carboxilice din *Eosina G* rezultă *Eosina S, Roșu solvent 44* (C.I. 45385). La tetraiodurarea Fluoresceinei rezultă 2,4,5,7-tetraiododerivatul *Eritrozina J, Roșu acid 51* (C.I. 45430), folosit drept **c.** alimentar, sensibilizator al peliculelor foto.

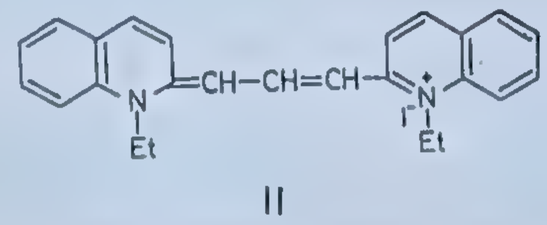
C. *sensibilizatori* (sensibilizatori optici) sînt produse folosite în emulsiile materialelor negative fotosensibile, în scopul conferirii acestora sensibilitate la acțiunea radiațiilor din spectrul cu lungimi de undă mari. Acești **c.** trebuie să prezinte o puritate maximă, cantitatea de **c.** introdusă în stratul emulsionat fiind foarte redusă (la 1 m^3 de strat emulsionat cîteva miligrame de **c.**). **C.** conferă sensibilitate emulsiei foto față de regiunea din spectru în care absoarbe lumina. De exemplu un colorant roșu sensibilizează față de radiațiile verzi, unul albastru față de radiațiile roșii. Cu ajutorul acestor **c.** se poate fotografia la distanțe mari sau prin ceață. **C.** sensibilizatori fac parte din clasa **c.** metinici și polimetinici și, într-o măsură mai redusă, din clasa azometinicilor.

C. *metinici și polimetinici* sînt caracterizați printr-un lanț de dublo legături conjugate, format din grupe metinice, cu structură de tipul $=CH-(-CH=CH-)_n$ ($n=0$ sau un număr întreg) sau $(-CH=CH-)_n$ (n = număr întreg), lanț care reunește doi radicali heterociclici (piridina, chinolina, tiazolul, benzotiazolul etc.). O categorie importantă de **c.** aparținînd acestei clase o reprezintă **c.** *cianinici* care au molecula compusă din două resturi heterociclice, bazice, derivînd de obicei de la chinolină. Cei doi atomi de azot sînt plasați la marginile unei catene polienice conjugate formate dintr-un număr impar de atomi de carbon, astfel încît sarcina

electrică este egal distribuită între cei doi atomi marginali. Se disting următoarele tipuri de c. cu nucleе chinolinice: 1) c. *cianinici*, având cele două nucleе chinolinice unite printr-o grupă —CH= (monometincianine) în pozițiile 2,2′(pseudocianine), 2,4′(izocianine) și 4,4′(cianine); 2) c. *carbocianinici*, au nucleе chinolinice unite printr-o grupă —CH=CH—CH= (trimetincianine) în pozițiile 2,2′, 2,4′ și 4,4′; 3) c. *policarbocianinici* cu nucleе chinolinice unite prin lanțuri polienice conjugate formate din 5 sau 7 atomi de carbon. Un c. izocianinic (2,4′), *Roșu de etil* (I), care conferă sensibilitate maximă plăcilor foto între 520 și 570 nm, se obține din iodură de *N*-etilchinolină și iodură de *N*-etilchinaldină, în prezență de NaOH, iar un c. carbocianinic, *Pinacianolul*, *Roșu sensitol* (II), cu sensibilizare maximă la 625—710 nm, se obține din iodură de *N*-etilchinaldină (2 moli) condensată cu orto-formiat de etil:

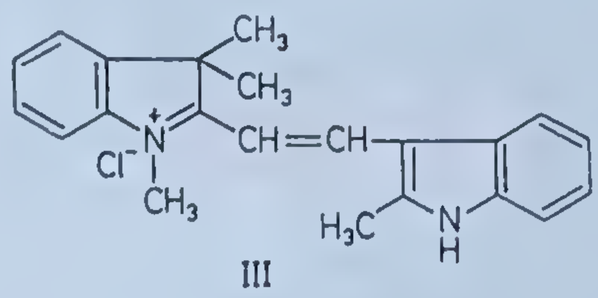


I



II

Au fost sintetizați și c. care prezintă interes pentru aplicare pe fibre poliacrilonitrilice. De exemplu un astfel de c. este *Oranj bazic 21* (C.I. 48035) (III), care se obține prin condensarea aldehidei lui Fischer (1,3,3-trimetilindolenin-ω-aldehida) cu 2-metilindol, în soluție 30% HCl:

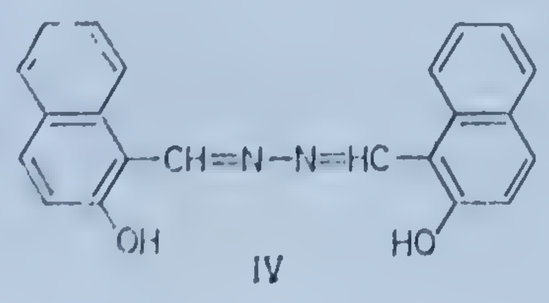


III

C. *azometinici* sînt asemănători c. polimetinici, în care cel puțin una din grupele —CH= este înlocuită prin —N=. Formarea acestor compuși are loc în general prin condensarea aldehidelor cu aminele primare, în cataliză acidă:

$$R-CH=O + H_2N-R \xrightarrow{H^+} R-CH=N-R' + H_2O$$

În afară de sensibilizatori în domeniul fotografiei color, c. azometinici se folosesc și drept c. de dispersie, bazici sau pigmenți. De exemplu, la condensarea a doi moli 2-hidroxi-1-naftaldehidei cu hidrazină rezultă un c. diazometinic galben, fluorescent în lumină ultravioletă, *Galben Lumogen L* (IV), al cărui complex cu cupru servește drept pigment brun pentru colorarea emailurilor de cuptor:

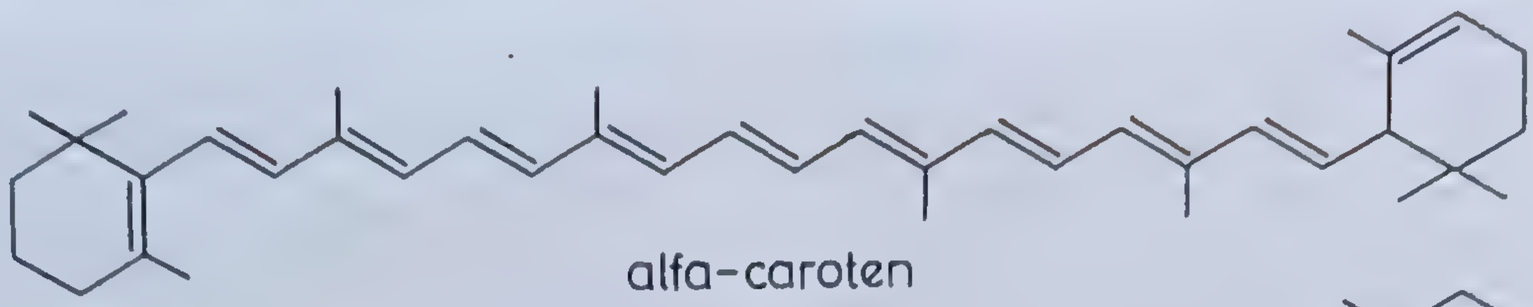


IV

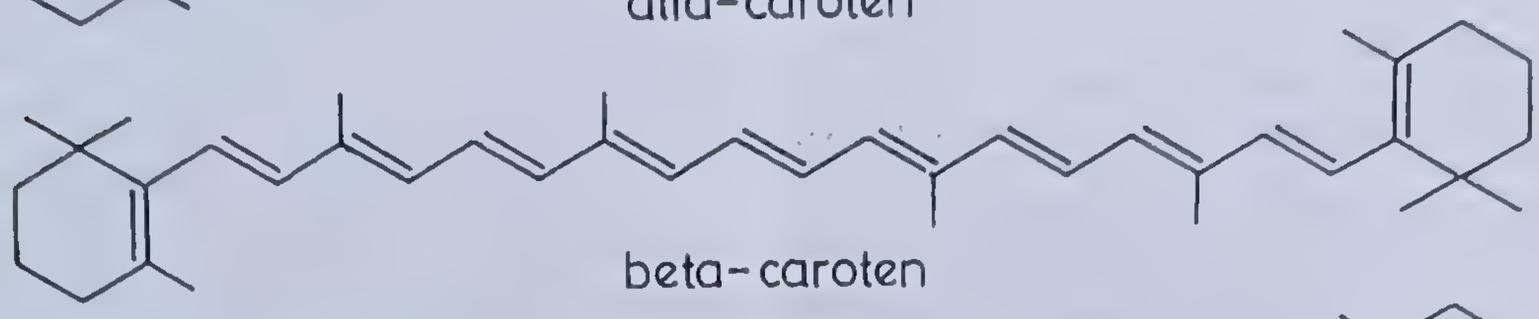
Bibl.: Venkataraman, K., *The Chemistry of Synthetic Dyes*, vol. I (1952), vol. II(1952), vol. III(1970), vol. IV(1971), vol. V(1971), vol. VI(1972), Academic Press; New York and London, Reichel I, *Tehnologia coloranților organici și a produselor intermediare*, ed. a II-a, vol. I, Timișoara, Ed. Institutului Politehnic; Lubs, H. A., *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955; Floru L., Urseanu F., Tărăbășanu C., Palea, R., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și coloranților*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.

COLORANȚI NATURALI, substanțe organice aparținînd unor categorii structurale foarte diferite, dar având trăsătura comună de a fi colorate și, în majoritatea cazurilor, și proprietăți tinctoriale. Calitățile tinctoriale sînt de fapt cele care au impus acești compuși atenției oamenilor, determinînd studiul acestor substanțe. Conceptul de calitate tinctorială a fost, la început, considerat într-un sens mai larg și, în general, în accepțiunea sa textilă. Ulterior, calitatea tinctorială a fost definită și față de alte medii, cum ar fi de exemplu produsele alimentare. În cele din urmă, calitățile tinctoriale ale compușilor au fost definite și studiate din punct de vedere al organismului producător, încercîndu-se corelarea formării colorantului cu circumstanțele metabolice ale apariției sale. În acest fel apariția anumitor coloranți a devenit pe deplin explicabilă, chiar dacă existența culorii nu este întotdeauna înțeleasă ca logică metabolică. În momentul de față pentru **c. n.** se practică două criterii de clasificare, ambele cu valoare și utilitate limitată. Un prim criteriu, evident operațional, împarte coloranții în trei mari categorii, conform originii lor. Din acest punct de vedere coloranții sînt: microbieni, vegetali și animali. Această clasificare nu este foarte netă, unele categorii de organisme putînd fi privite ca intermediare, implicit coloranții produși fiind considerați ca fiind și ei de origine intermediară. În această privință confuzia este sporită de faptul că unii dintre acești coloranți manifestă proprietăți comune grupelor între care sînt considerați ca intermediari. De fapt precizările țin în primul rînd de taxonomie, și desigur ele vor apare într-un viitor nu prea îndepărtat. Un al doilea criteriu de clasificare a coloranților este criteriul structurii chimice. În această privință se va observa că unele clase de coloranți sînt cu adevărat strict caracteristice unor regnuri sau chiar organe. Alții însă, din contră, sînt „ubiquitari". Acest fapt, coroborat cu un punct de vedere metabolic, sugerează că anumite structuri chimice (evident ale coloranților) sînt strîns asociate structurilor vii în care îndeplinesc roluri foarte importante (desigur nu întotdeauna recunoscute de noi ca atare). Din acest punct de vedere distingem următoarele tipuri importante de coloranți: polienici (poliizoprenici sau carotinoidici) dintre compușii binari; chinonici și fenolici și antocianici dintre compușii ternari (C, H, O); indigoizi și betairici dintre compușii cuaternari (C, H, O, N); și chelatici macrociclici (de tip porfirinic) dintre cei cvinternari (C, H, O, N, un metal). Acest criteriu are mult mai mare valoare sistematică, el permițînd racordarea logică la un punct de vedere mai determinist reprezentat prin interpretarea metabolică a formării, existenței și, în general, a rolului lor.

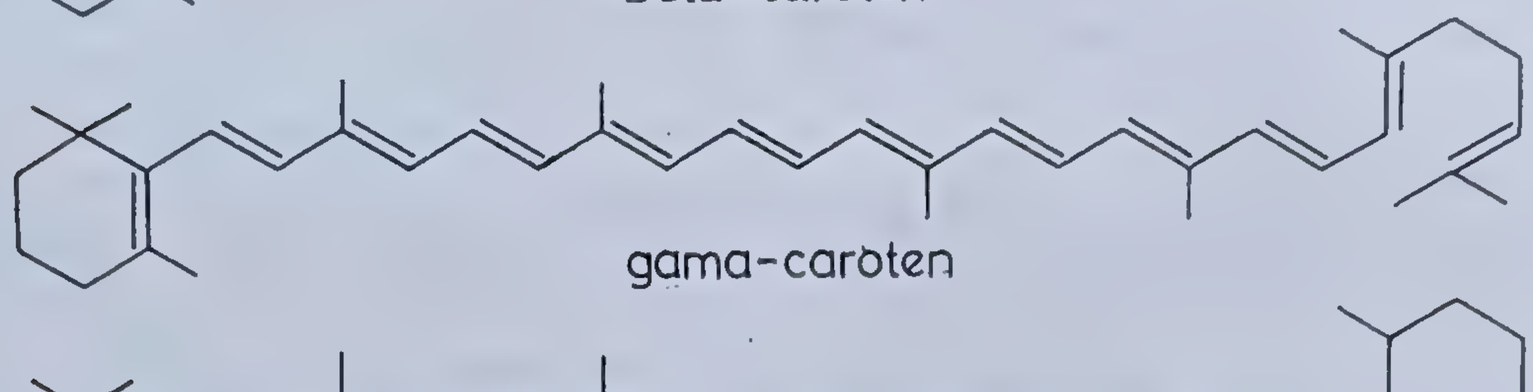
Coloranții polienici, dintre care cei mai importanți sînt carotinoidele, reprezintă, din punct de vedere compozițional, cel mai simplu tip de coloranți, ei fiind în mod fundamental hidrocarburi nesaturate care conțin în cea mai mare parte a structurii lor legături simple și duble care alternează. Cu o anumită periodicitate aceste sisteme polienice își fragmentează conjugarea prin intervenția unor grupări metil (alchilul cel mai respingător de electroni). Acest fapt se mai poate exprima și în termenii structurii poliizoprenice a acestor coloranți. Deși de origine vegetală, acești coloranți se găsesc destul de des și în animale. Astfel, în timp ce: α-, β-, γ-, și δ-carotenii sînt compuși tipic vegetali, astacina este un carotenoid care se găsește în crusta racului, în timp ce purpura retineană, esențială pentru mecanismul vederii, este formată dintr-o combinație a unei proteine tot cu un compus carotinoidic (retinalul, o aldehidă carotinoidică);



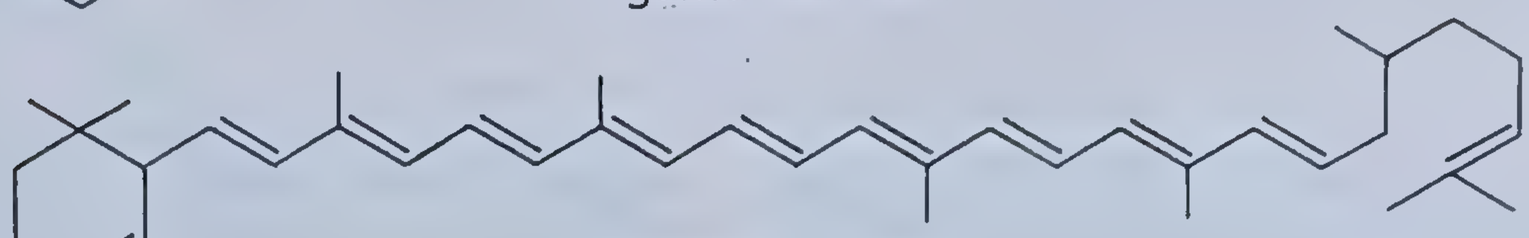
alfa-caroten



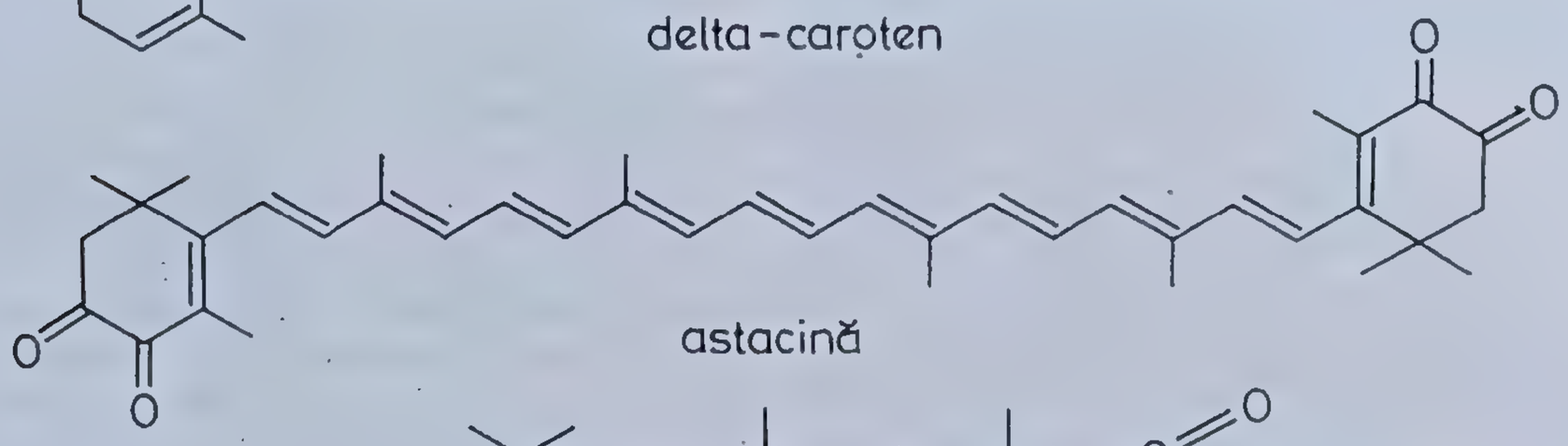
beta-caroten



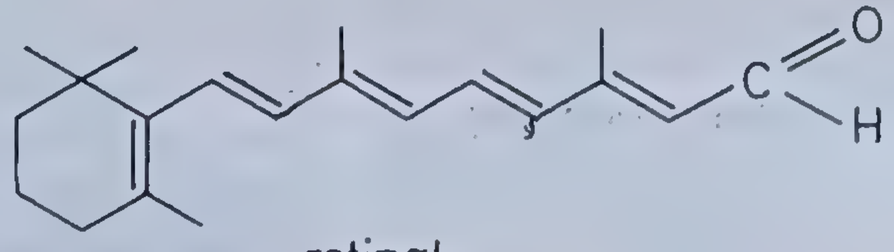
gama-caroten



delta-caroten

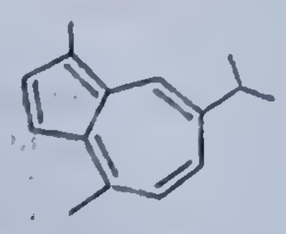


astacină

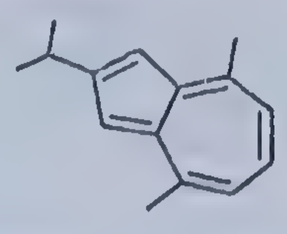


retinal

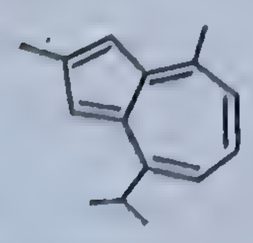
Tot în categoria hidrocarburilor polienice intră și azulenele colorate în nuanțe de albastru și violet, constituite dintr-un sistem biciclic izonaftalinic. Acești coloranți se găsesc în plante și au pronunțate efecte antiseptice. Din acest motiv se extrag și se folosesc în primul rînd în acest scop, proprietățile tinctoriale fiind complect ignorate în practică, cu toate că sînt foarte pronunțate. Dintre cele mai importante sisteme azulenice menționăm guajazulena, vetivazulena, zierazulena și chamazulena :



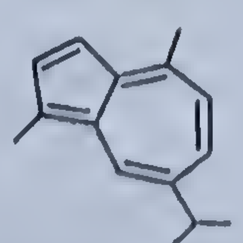
guajazulenă



vetivazulenă

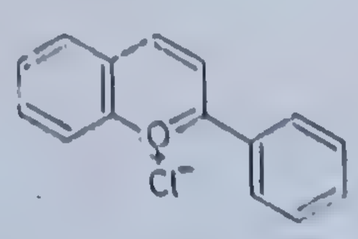


zierazulenă

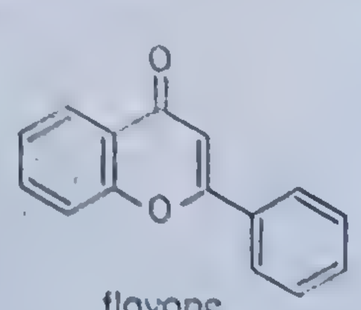


chamazulenă

Este vorba tot de compuși cu structură izoprenică. Acest fapt îndreptățește ideea existenței unui metabolism izoprenic fundamental prezent la microorganisme și plante și care manifestă o puternică activitate carotinoidică la ambele tipuri (plante și microorganisme), păstrîndu-se foarte redus la animale. Totodată, metabolismul plantelor îmbracă forma unei activități azulenice pe care nu o găsim nici la microorganisme nici la animale. Acest fapt este în deplină concordanță cu faptul că la plante se instalează o puternică înclinație pentru compuși aromatici care devin metaboliți fundamentali și prin urmare foarte frecvenți. Azulenele constituie o verigă de legătură din acest punct de vedere, fiind compuși polienici, ciclici, cu puternic caracter aromatic. Ei exprimă divergența plantelor spre aromatizare a fondului polienic ancestral. O altă clasă de c. n. sînt *antocianii* și derivații lor oxidați, *flavonele :*



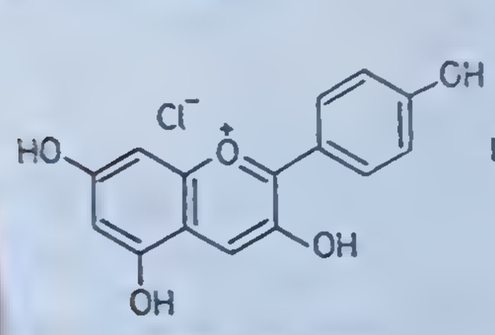
antociani

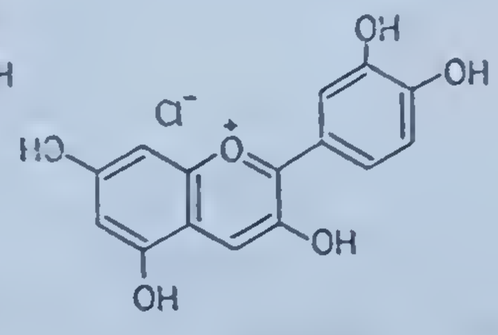


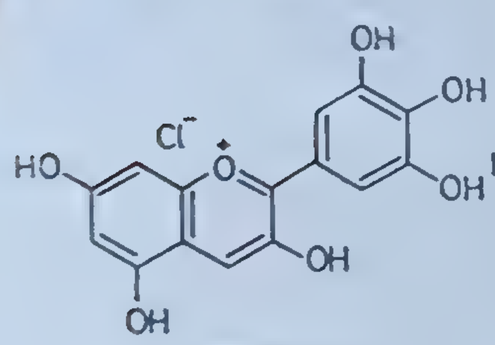
flavone

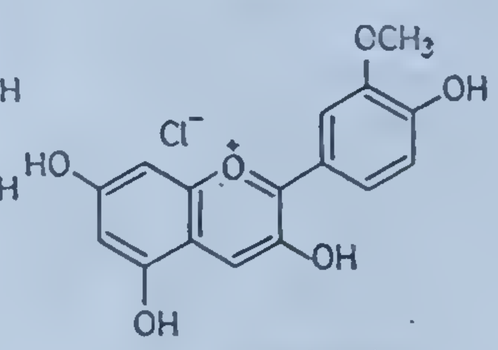
Trebuie făcută precizarea că acești pigmenți diferă foarte mult prin culoare și proprietăți tinctoriale și chimice. Anto-

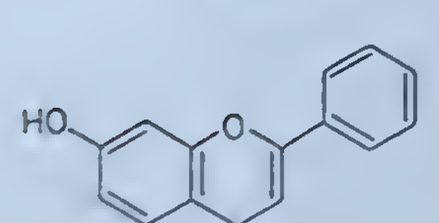
cianii și flavonele, al căror schelet a fost prezentat mai sus, sînt în realitate compuși polihidroxilici, de multe ori prezenți în formă glicozidică (la un —OH atașat părții bicielice a sistemului). Acest fapt permite înțelegerea mai bună a diferențelor dintre ei. În antociani unul și același element, oxigenul, se găsește în două stări distincte de valență (2 și 4), într-una existînd chiar în stare ionică, ceea ce motivează apariția culorii și proprietățile tinctoriale. Conjugarea sistemului, mult mai pronunțată decît la flavone, conferă acestor pigmenți o stabilitate mult mai mare față de flavone, și o solubilitate în apă mult superioară. În privința flavonelor, produșii de oxidare a antocianilor, aceștea au o culoare mai moderată, care se realizează prin formarea unor sisteme chinonice, elementul structural care se găsește în stare oxidată și redusă fiind de astă dată ciclul aromatic. Nesaturarea flavonelor este sensibil mai mare decît a antocianilor. Acest fapt se reflectă, printre altele, într-o tendință cu mult mai pronunțată de a se polimeriza (se cunosc numeroși dimeri și trimeri flavonici). Totodată solubilitatea în apă este mai redusă, acest fapt fiind în cazul de față consecința unei structuri mai puțin ionizată. Cei mai reprezentativi antociani și flavonoizi sînt : cianidina, delfinidina, pelargonidina și peonidina (pentru antociani); și chrisina, apigenina, luteolina, acromerina (pentru flavonoizi) :

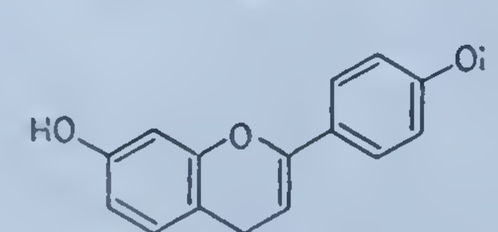

pelargonidină

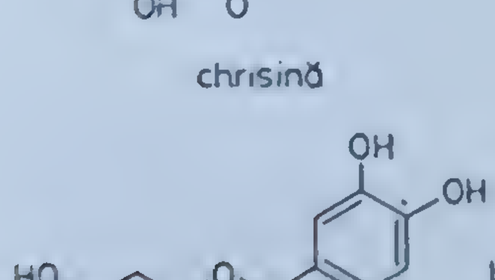

cianidină

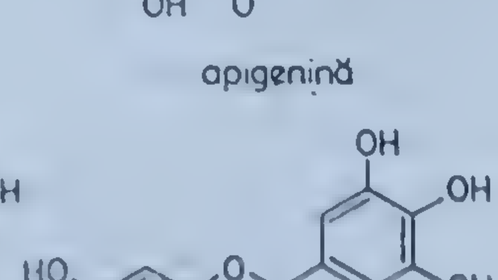

delfinidină


peonidină

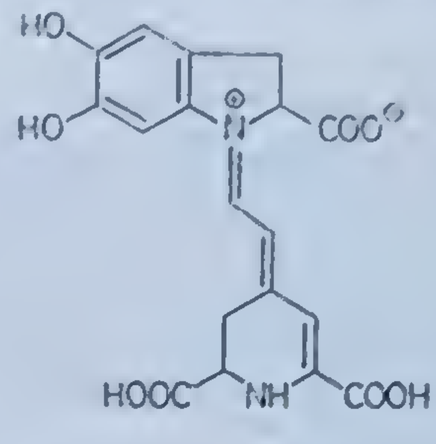

chrisină

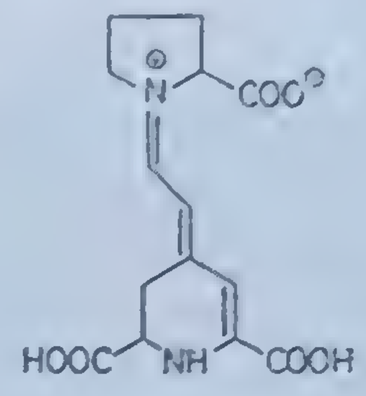

apigenină


luteolină

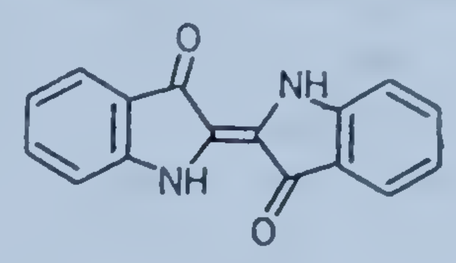

acromerină

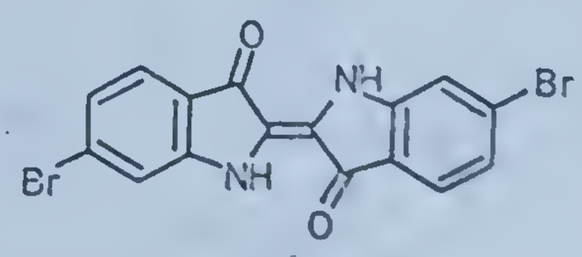
Remarcabilă în cazul flavonelor este posibilitatea de stabilizare prin realizarea legăturilor de hidrogen intramoleculare precum și posibilitatea formării unor chelați metalici care constituie forme mai solubile și totodată mai stabile. Prezența multor flavone sub formă glicozidică demonstrează „preocuparea metabolită" a structurilor vii pentru menținerea în fază apoasă a flavonelor. De asemenea se găsesc multe flavone în care oxidrilii vecini *(orto)* din nucleul benzenic sînt blocați „formaldehidic" (grupa $>CH_2$) astfel încît, pe această cale, să fie prevenită formarea structurilor *o*-chinonice. Un caz aparte de așa-numiții antociani cu azot îl constituie coloranții betainici, cum ar fi betanidina și indicaxantina :


betanidină


indicaxantină

Coloranții betainici (culoare roșie), compuși deosebit de interesanți în multe privințe, sînt, printr-un capriciu de nomenclatură, compuși cu adevărat betainici, care conțin trei legături duble (cele extreme substituite cu N), avînd configurație total-*trans (all-trans)*, un element comun și cu alți coloranți (de exemplu retinalul). Din categoria coloranților cu azot, o clasă deosebit de importantă este clasa coloranților indigoizi. Dintre aceștia mai importanți sînt indigoul, găsit în unele plante, de unde s-a și extras mult timp, și 6,6'-dibromoindigoul sau purpura antică, extrasă din *Murex*. Iată deci reprezentanții aceleiași clase provenind din ambele regnuri, vegetal și animal ; ceva mai mult, în regnul animal se produce și o halogenare deosebit de rară, bromurarea :

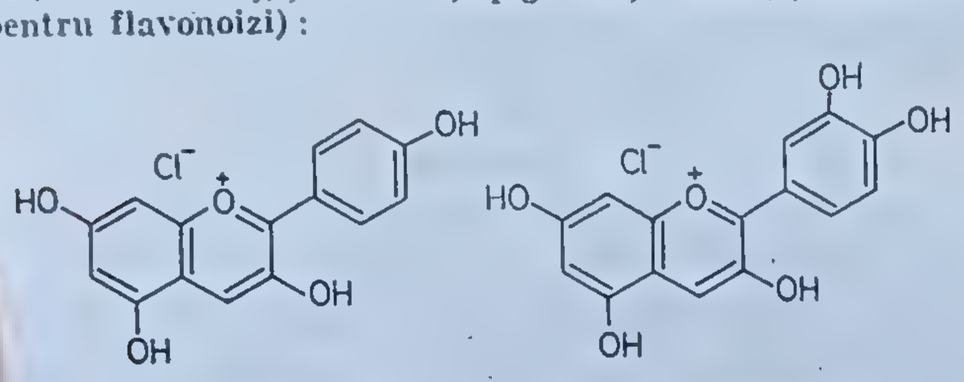

indigo


purpură antică

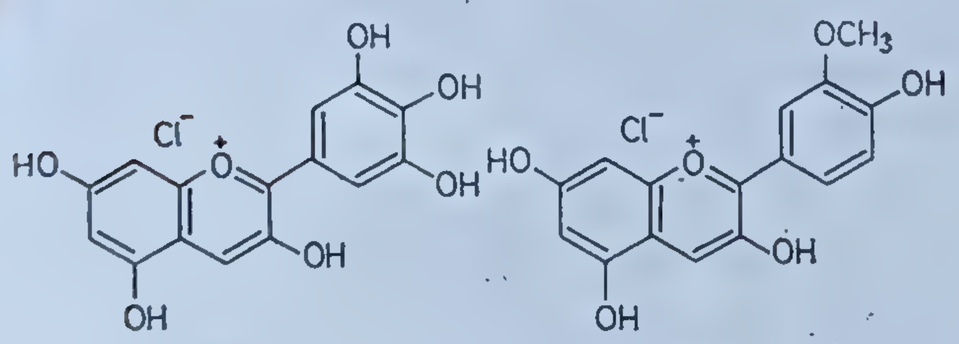
Un alt exemplu de coloranți prezenți în două regnuri, desigur cu funcțiuni diferite, este cel al coloranților de tip fenolic, foarte răspîndiți în microorganisme, dar de asemenea prezenți la unele animale. Funcțiunile biologice ale acestor compuși, ceva mai bine studiate și deci cunoscute, sînt foarte diverse, ceea ce pledează pentru o mare stabilitate a metabolismelor generatoare, căci nu se pot întrebuința decît acele substanțe care pot fi controlate metabolic în mod complet și ușor. Din ouăle ariciului de mare, *Arbacia pustulosa L.*, a fost izolat colorantul roșu numit echinocrom, 3-etil-2,5,6,7,8-pentahidroxi-1,4-naftochinonă, care are funcțiunea de exohormon, determinînd atracția spermatozoizilor la concentrații foarte mici (0,12 ppm) :

echinocrom

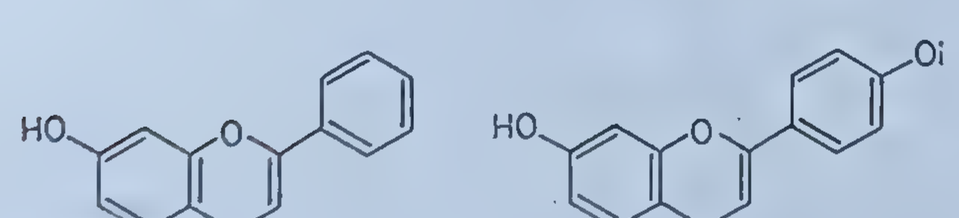
cianii și flavonele, al căror schelet a fost prezentat mai sus, sînt în realitate compuși polihidroxilici, de multe ori prezenți în formă glicozidică (la un —OH atașat părții bicielice a sistemului). Acest fapt permite înțelegerea mai bună a diferențelor dintre ei. În antociani unul și același element, oxigenul, se găsește în două stări distincte de valență (2 și 4), într-una existînd chiar în stare ionică, ceea ce motivează apariția culorii și proprietățile tinctoriale. Conjugarea sistemului, mult mai pronunțată decît la flavone, conferă acestor pigmenți o stabilitate mult mai mare față de flavone, și o solubilitate în apă mult superioară. În privința flavonelor, produșii de oxidare a antocianilor, aceștea au o culoare mai moderată, care se realizează prin formarea unor sisteme chinonice, elementul structural care se găsește în stare oxidată și redusă fiind de astă dată ciclul aromatic. Nesaturarea flavonelor este sensibil mai mare decît a antocianilor. Acest fapt se reflectă, printre altele, într-o tendință cu mult mai pronunțată de a se polimeriza (se cunosc numeroși dimeri și trimeri flavonici). Totodată solubilitatea în apă este mai redusă, acest fapt fiind în cazul de față consecința unei structuri mai puțin ionizată. Cei mai reprezentativi antociani și flavonoizi sînt : cianidina, delfinidina, pelargonidina și peonidina (pentru antociani), și chrisina, apigenina, luteolina, acromerina (pentru flavonoizi) :


pelargonidină

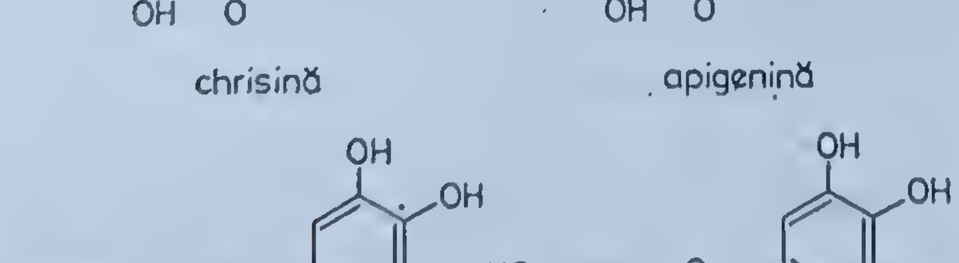
cianidină


delfinidină

peonidină

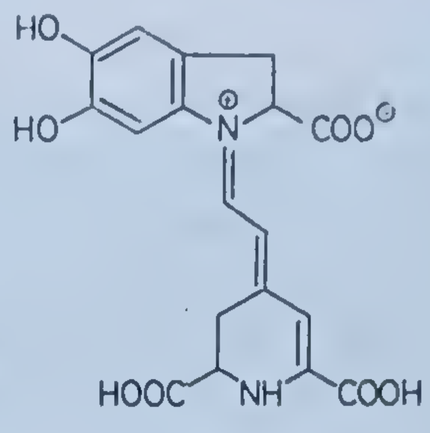

chrisină

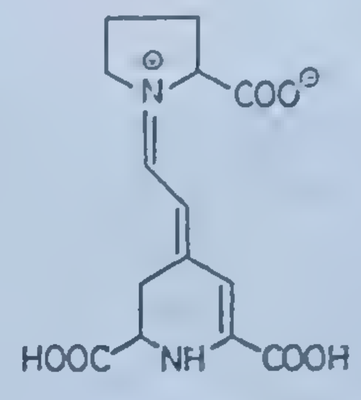
apigenină


luteolină

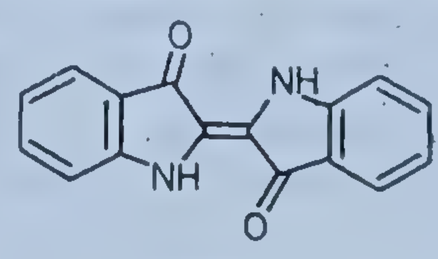
acromerină

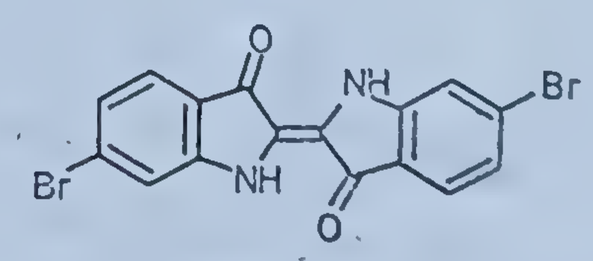
Remarcabilă în cazul flavonelor este posibilitatea de stabilizare prin realizarea legăturilor de hidrogen intramoleculare precum și posibilitatea formării unor chelați metalici care constituie forme mai solubile și totodată mai stabile. Prezența multor flavone sub formă glicozidică demonstrează „preocuparea metabolită" a structurilor vii pentru menținerea în fază aposă a flavonelor. De asemenea se găsesc multe flavone în care oxidrilii vecini *(orto)* din nucleul benzenic sînt blocați „formaldehidic" (grupa $>CH_2$) astfel încît, pe această cale, să fie prevenită formarea structurilor *o*-chinonice. Un caz aparte de așa-numiții antociani cu azot îl constituie coloranții betainici, cum ar fi betanidina și indicaxantina :


betanidină


indicaxantină

Coloranții betainici (culoare roșie), compuși deosebit de interesanți în multe privințe, sînt, printr-un capriciu de nomenclatură, compuși cu adevărat betainici, care conțin trei legături duble (cele extreme substituite cu N), avînd configurație total-*trans (all-trans)*, un element comun și cu alți coloranți (de exemplu retinalul). Din categoria coloranților cu azot, o clasă deosebit de importantă este clasa coloranților indigoizi. Dintre aceștia mai importanți sînt indigoul, găsit în unele plante, de unde s-a și extras mult timp, și 6,6'-dibromoindigoul sau purpura antică, extrasă din *Murex*. Iată deci reprezentanții aceleiași clase provenind din ambele regnuri, vegetal și animal ; ceva mai mult, în regnul animal se produce și o halogenare deosebit de rară, bromurarea :

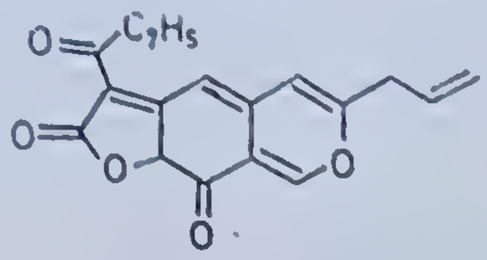

indigo


purpură antică

Un alt exemplu de coloranți prezenți în două regnuri, desigur cu funcțiuni diferite, este cel al coloranților de tip fenolic, foarte răspîndiți în microorganisme, dar de asemenea prezenți la unele animale. Funcțiunile biologice ale acestor compuși, ceva mai bine studiate și deci cunoscute, sînt foarte diverse, ceea ce pledează pentru o mare stabilitate a metabolismelor generatoare, căci nu se pot întrebuința decît acele substanțe care pot fi controlate metabolic în mod complet și ușor. Din ouăle arcului de mare, *Arbacia pustulosa L.*, a fost izolat colorantul roșu numit echinocrom, 3-etil-2,5,6,7,8-pentahidroxi-1,4-naftochinonă, care are funcțiunea de exohormon, determinînd atracția spermatozoizilor la concentrații foarte mici (0,12 ppm) :

echinocrom

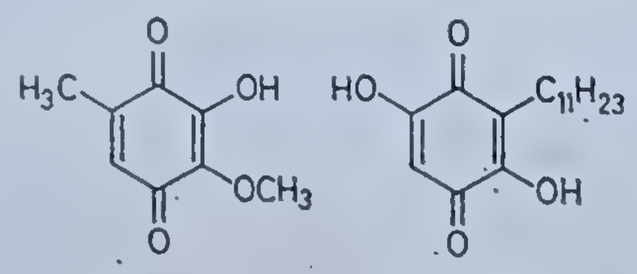
Din fungul *Monascus purpureus* s-a izolat, printre alții, pigmentul roșu monascorubina :



monascorubină

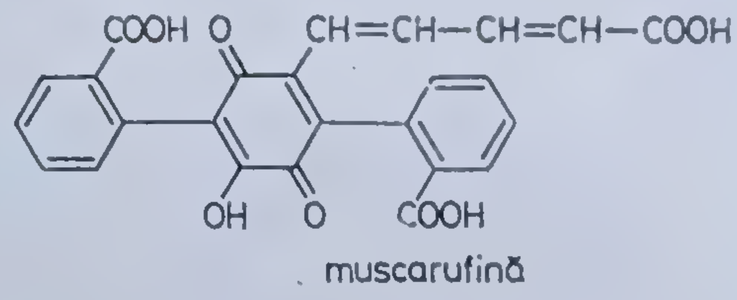
Acest compus, care amintește metabolismul izoprenic, este folosit drept colorant alimentar, cumulînd și calitatea de agent bactericid, neavînd nici o consecință negativă asupra omului și a florei sale intestinale. De asemenea, din clasa compușilor fenolici și chinonici (diferența ar fi mai mult didactică) se menționează pentru funcțiile și efectele lor încă două perechi de **c.n.** Este vorba de fumigatină și embelină și de muscarufină și atrometină.

Fumigatina produsă de *Aspergillus fumigatus* este un antibiotic foarte toxic pentru bacterii, dar și pentru animalele superioare, implicit pentru om :

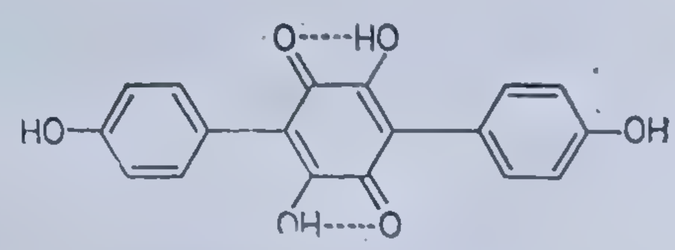


fumigatină embelină

Îndeaproape înrudită cu ea, embelina, din fructele plantei indiene *Ribes embelia L.*, este toxică pentru viermii intestinali, fiind folosită ca antihelmintic. Utilizate ca arme biologice în cadrul unor relații antibiotice, ambele substanțe derivă de la *p*-benzochinonă și devin prin substituții adecvate prețioase elemente de luptă în regnul microbian și vegetal. Se reține ca fundamentală toxicitatea contra animalelor (superioare la fung și inferioare la plantă). Din punct de vedere ecologic este firesc, fructele fiind „destinate" consumului în scopuri de extensiune a arealului. Acest lucru este compensat prin funcțiunea antihelmintică (relație probiotică față de consumator). Este vorba de un caz de bivalență fiziologică, una și aceeași substanță (embelina) cumulînd funcție probiotică față de consumatorul fructului și antibiotică față de parazitul intestinal al consumatorului fructului. În acest fel planta „încurajează" consumul fructelor sale, în schimbul răspîndirii semințelor ei de către consumator. De asemenea, interesantă pentru structura lor (trifenilică) sînt muscarufina produsă de buretele pestriț *Amanita muscaria L.* și atrometina produsă de un alt burete, *Paxillus atromentosus L.*:

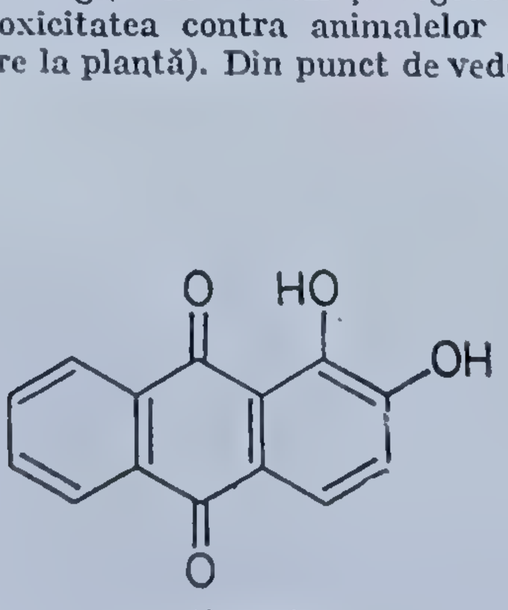


muscarufină

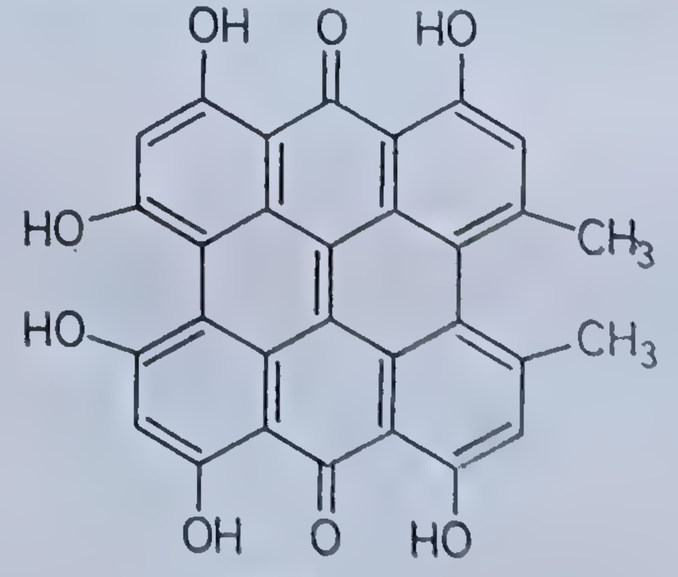


atrometină

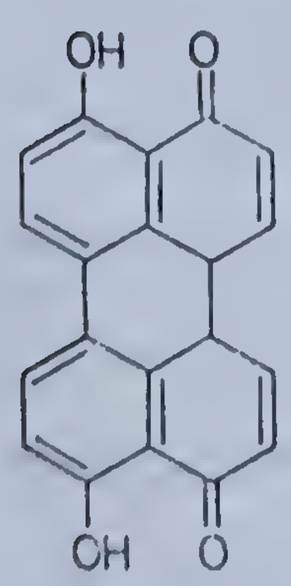
Se remarcă marile posibilități structurale ale acestor compuși pentru care există numeroase și interesante capacități de reacție, derivate din multiplele structuri izomere posibile. Se reține pentru efectele fiziologice existența unor interacțiuni intramoleculare (chelatizări) nu posibile ci obligatorii la aceste structuri. Din clasa compușilor chinonici polinucleari se menționează : alizarina din *Rubia-tinctoria L.*, hipericina din *Hypericum perforatum L.*, dihidroxi 3,10-chinona din *Daldinia concentrica L.*, hipocrelina din *Hipocrela bambusi* :



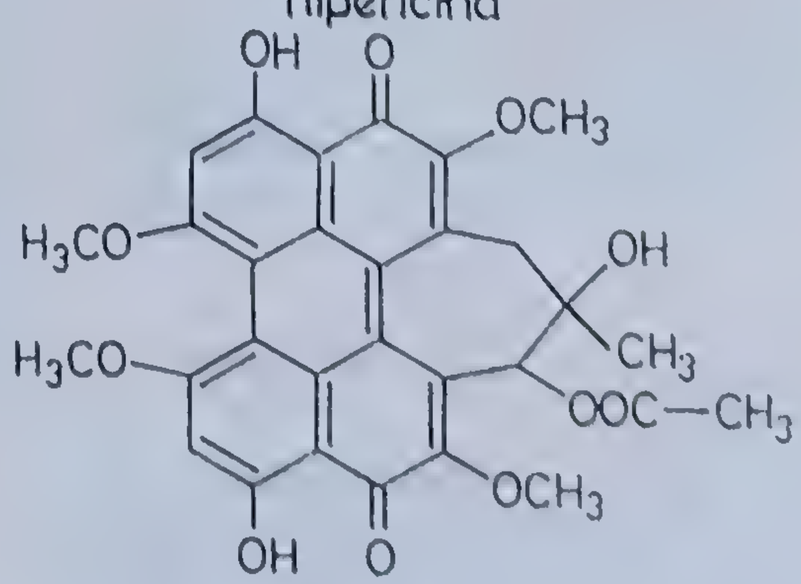
alizarină



hipericină



perilen - dihidroxichinonă

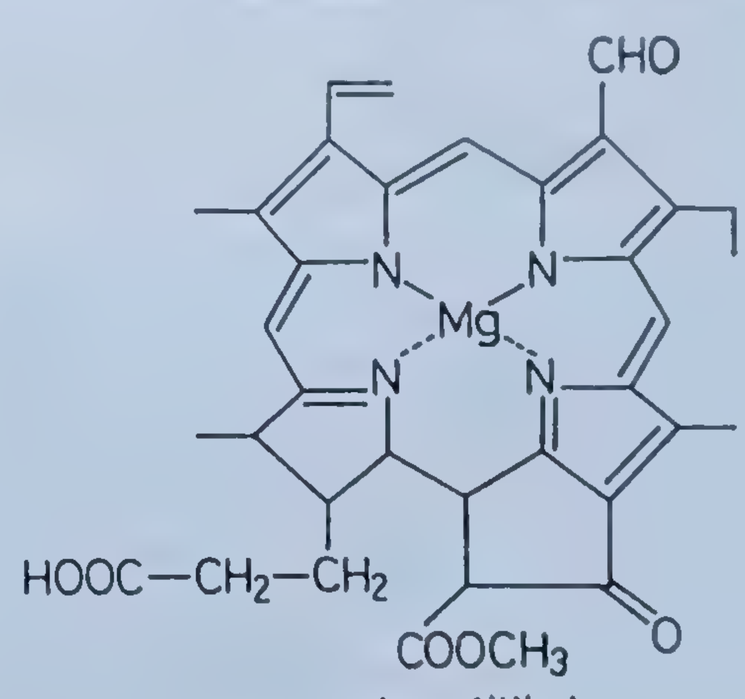


hipocrelină

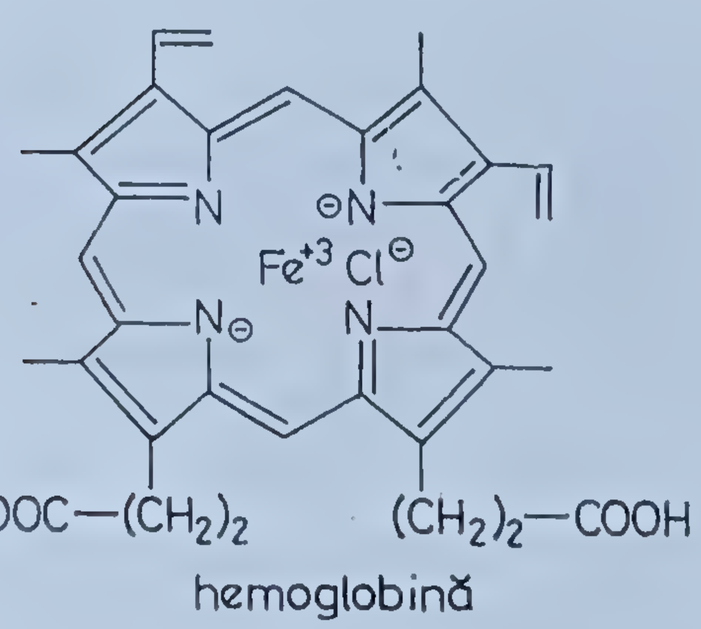
Sînt remarcabile folosirile unor efecte fotoperoxidice în cazul acestor compuși polinucleari condensați, efecte care constituie acte dirijate de sterilizare peroxidică (pentru a nu spune procese peroxidazice) a mediului contra unor concurenți la baza trofică.

O importantă categorie de e.n., aceea a *coloranților porfirinici*, include 2 tipuri de porfirine biologice, conform celor două mari tendințe chimice ale acestor sisteme macrociclice chelatice: coordinarea și absorbția luminii, cu transformarea sa ulterioară în energie chimică sau calorică. Este vorba de pigmenții clorofilieni și de pigmenții sangvini (hemoglobinele), ambii derivați de la sistemul porfirinic:

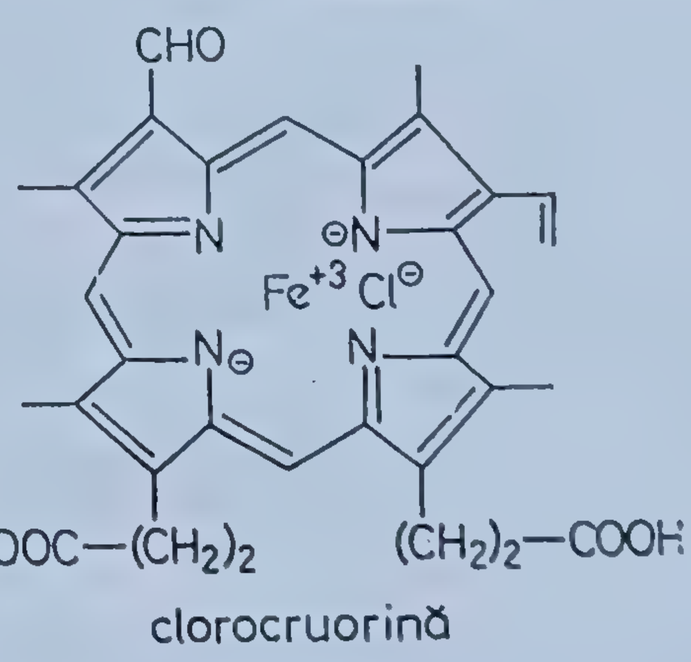
clorofilă a



clorofilă b



hemoglobină



clorocruorină

Trebuie menționat că ambele efecte se realizează în primul rînd prin schimbarea cationului central, fiind vorba în esență de schimbarea proprietăților ligandului în funcție de cationii centrali, și mai puțin de efectul substituenților asupra cationului. Totuși problema se pune într-o anumită măsură și în acest fel. Coordinarea Mg^{2+} în clorofilă se face asimetric, așa cum o impune structura porfirinică. Acest fapt influențează desigur proprietățile fotodinamice ale clorofilelor. Asimetria ligandului impunînd coordinare asimetrică nu este o raritate. Ea se întîlnește și la inelul cobirinic destul de înrudit cu cel porfirinic. În privința heminelor, cel mai important efect al liganzilor este în legătură cu boala numită porfirie, cînd porfirina anormal substituită determină hemoglobinei corespunzătoare proprietăți fotodinamice caracteristice. Pigmenții porfirinici clorofilieni și heminici au un set de trăsături comune care se pot compara după cum urmează:

a) ambele categorii derivă de la porfină;
b) ambele categorii sînt cazuri de chelatizare;
c) ambele categorii au aceeași clasă de simetrie (prin substituenți);
d) ambele categorii admit înlocuirea substituenților tipici ($-CH_3$ și $-CH{=}CH_2$) prin același substituent particular ($-CHO$);
e) ambele categorii își îndeplinesc rolul prin asociere cu alte tipuri de compuși;
f) ambele categorii manifestă colorație specifică, fiind coloranți.

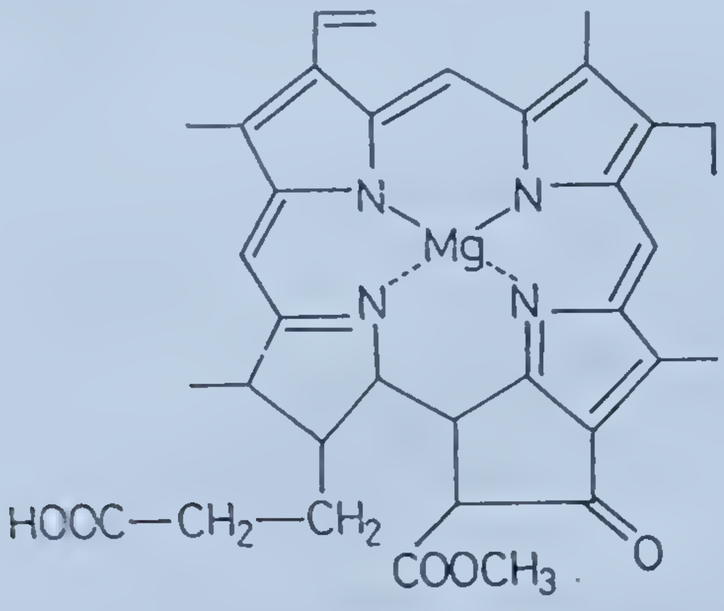
În privința deosebirilor urmînd același model se poate spune că:

a) clorofilele manifestă o reducere pronunțată (nesaturare echivalentă mai mică) care afectează chiar aromaticitatea sistemului; heminele sînt întotdeauna aromatice;
b) clorofilele chelatează un deficitar de electroni (Mg) și numai pe acela, în timp ce heminele chelatează mai mulți cationi (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) — toți de tip *p*;
c) la clorofile simetria este alterată de prezența unui ciclu suplimentar derivat din transformarea unui rest de acid propanoic;
d) substituentul particular, $-CHO$, la clorofile este în ciclul B, iar la hemine în ciclul A;
e) clorofilele sînt active prin esterificare, în cazul heminelor sînt importante grupele $-CH{=}CH_2$;
f) clorofilele sînt verzi, heminele roșii; există însă și hemine verzi (clorocruorina).

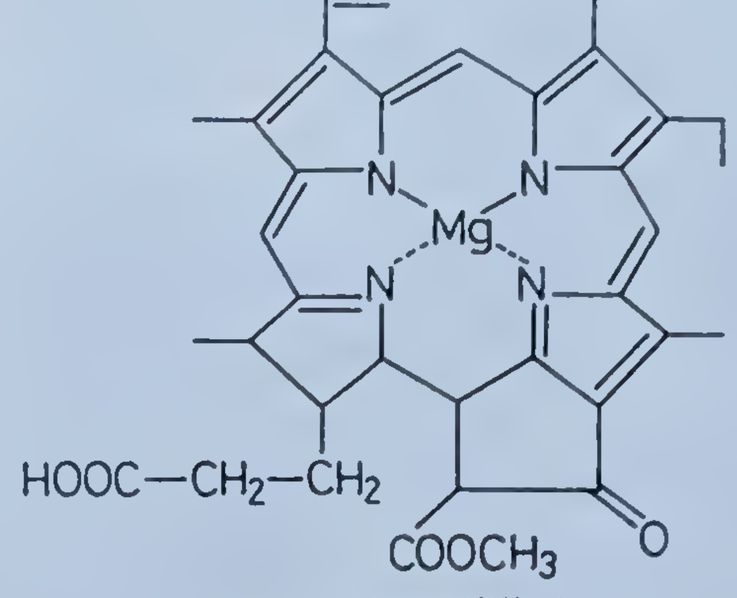
O ultimă diferență constă în vîrstă, în sensul că, în timp ce clorofilele au apărut primele și în funcția lor fotosintetică au fost asociate de la început cu carotinoidele, heminele au apărut cu mult mai tîrziu, dar fără a mai fi necesară asocierea cu alți compuși, în acest caz vorbind despre hemine se consideră respectivii lor compuși proteici. Dintre compușii din aceste două subclase se menționează clorofilele *a* și *b*, precum și hemoglobina și clorocruorina, reținînd că primele transformă energia luminoasă în energie chimică, iar ultimele transportă O_2, CO_2 (fiziologic) și HCN, Co etc.

Sînt remarcabile folosirile unor efecte fotoperoxidice în cazul acestor compuși polinucleari condensați, efecte care constituie acte dirijate de sterilizare peroxidică (pentru a nu spune procese peroxidazice) a mediului contra unor concurenți la baza trofică.

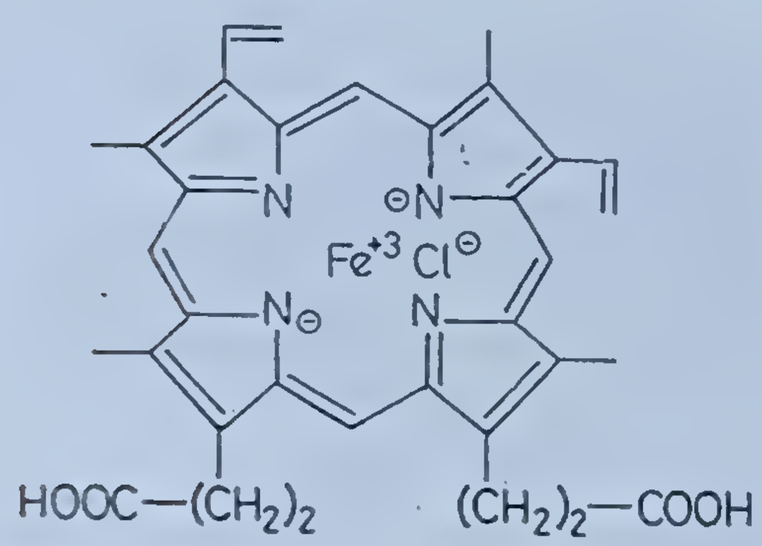
O importantă categorie de c.n., aceea a *coloranților porfirinici*, include 2 tipuri de porfirine biologice, conform celor două mari tendințe chimice ale acestor sisteme macrociclice chelatice: coordinarea și absorbția luminii, cu transformarea sa ulterioară în energie chimică sau calorică. Este vorba de pigmenții clorofilieni și de pigmenții sangvini (hemoglobinele), ambii derivați de la sistemul porfirinic:



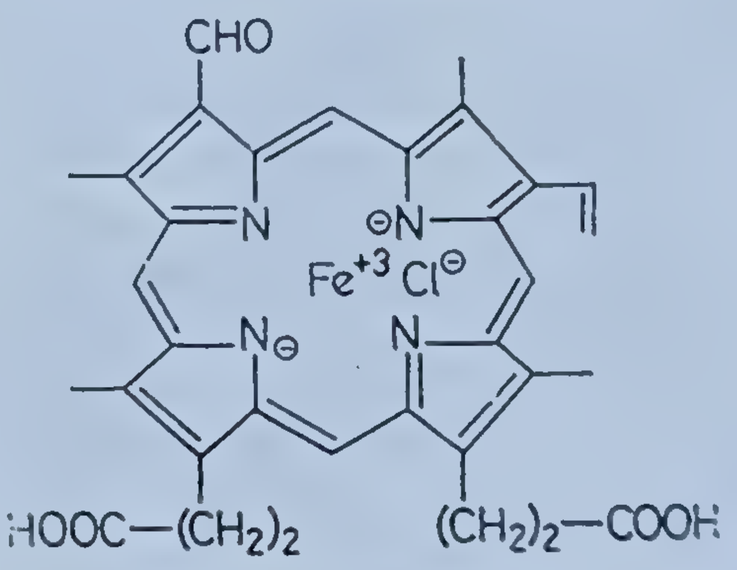
clorofilă a



clorofilă b



hemoglobină



clorocruorină

Trebuie menționat că ambele efecte se realizează în primul rînd prin schimbarea cationului central, fiind vorba în esență de schimbarea proprietăților ligandului în funcție de cationii centrali, și mai puțin de efectul substituenților asupra cationului. Totuși problema se pune într-o anumită măsură și în acest fel. Coordinarea Mg^{3+} în clorofilă se face asimetric, așa cum o impune structura porfirinică. Acest fapt influențează desigur proprietățile fotodinamice ale clorofilelor. Asimetria ligandului impunînd coordinare asimetrică nu este o raritate. Ea se întîlnește și la inelul cobirinic destul de înrudit cu cel porfirinic. În privința heminelor, cel mai important efect al liganzilor este în legătură cu boala numită porfirie, cînd porfirina anormal substituită determină hemoglobinei corespunzătoare proprietăți fotodinamice caracteristice. Pigmenții porfirinici clorofilieni și heminici au un set de trăsături comune care se pot compara după cum urmează:

a) ambele categorii derivă de la porfină;
b) ambele categorii sînt cazuri de chelatizare;
c) ambele categorii au aceeași clasă de simetrie (prin substituenți);
d) ambele categorii admit înlocuirea substituenților tipici ($-CH_3$ și $-CH=CH_2$) prin același substituent particular ($-CHO$);
e) ambele categorii își îndeplinesc rolul prin asociere cu alte tipuri de compuși;
f) ambele categorii manifestă colorație specifică, fiind coloranți.

În privința deosebirilor urmînd același model se poate spune că:

a) clorofilele manifestă o reducere pronunțată (nesaturare echivalentă mai mică) care afectează chiar aromaticitatea sistemului; heminele sînt întotdeauna aromatice;
b) clorofilele chelatează un deficitar de electroni (Mg) și numai pe acela, în timp ce heminele chelatează mai mulți cationi (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) — toți de tip *p*;
c) la clorofile simetria este alterată de prezența unui ciclu suplimentar derivat din transformarea unui rest de acid propanolic;
d) substituentul particular, $-CHO$, la clorofile este în ciclul B, iar la hemine în ciclul A;
e) clorofilele sînt active prin esterificare, în cazul heminelor sînt importante grupele $-CH=CH_2$;
f) clorofilele sînt verzi, heminele roșii; există însă și hemine verzi (clorocruorina).

O ultimă diferență constă în vîrstă, în sensul că, în timp ce clorofilele au apărut primele și în funcția lor fotosintetică au fost asociate de la început cu carotinoidele, heminele au apărut cu mult mai tîrziu, dar fără a mai fi necesară asocierea cu alți compuși, în acest caz vorbind despre hemine se consideră respectivii lor compuși proteici. Dintre compușii din aceste două subclase se menționează clorofilele *a* și *b*, precum și hemoglobina și clorocruorina, reținînd că primele transformă energia luminoasă în energie chimică, iar ultimele transportă O_2, CO_2 (fiziologic) și HCN, Co etc.

(patologie). Totuși de reținut că și clorofilele au un fel de a fixa O_2, sînt foarte sensibile la oxidare, iar heminele pot absorbi și ele energie luminoasă pe care apoi o transmit că energie termică, chimică etc. (v. *Porfirine*). Clorofilele *a* și *b* sînt constituienți normali ai sistemelor fotosintetizante. Hemoglobina tuturor viețuitoarelor conține aceeași hemină, complexînd însă uneori și alți cationi decît Fe, pe unii în mod fiziologic în decursul dezvoltării ontogenetice (Mn, Cu). O excepție o constituie clorocruorina a cărei hemină este foarte puțin modificată. Ea se găsește în sîngele viermelui *Spirografis* din Marea Mediterană. Unii pigmenți sangvini conțin într-o hemină de tip normal, ca ion central, vanadiu. Este foarte important faptul că acești coloranți se pot folosi mai ales în industria alimentară și chimico-farmaceutică, avînd un „aviz sanitar" întemeiat pe o utilizare de milioane de ani.

COMBINAȚII COMPLEXE, COMPLECȘI

COMBINAȚII DE INCLUZIUNE, substanțe caracterizate prin capacitatea de a include în rețelele lor cristaline atomi sau molecule străine, spre a forma edificii destul de stabile, fără utilizarea legăturilor chimice obișnuite. Semnalate pentru prima dată de Mylins, în 1886, ele au fost denumite *compuși de incluziune* de către Schlenk (1949) și apoi *clatrați* de către Powell. Structural **c. de i.** constau din *rețeaua unei substanțe gazdă*, denumită *schelet* sau *suport*, capabilă să dispună de cavități suficient de mari care să permită includerea adendului, sau să le creeze în prezența acestuia, și dintr-o *substanță de incluziune* (*adend*) cu o configurație spațială care să-i ofere posibilitatea de a pătrunde în cavitatea suportului. Practic, în **c. de i.**, o moleculă include spațial o altă moleculă, legătura dintre ele fiind dominată în principal de factori sterici, care înlesnesc apropierea moleculelor constituente și fac posibilă acțiunea forțelor Van der Waals. Moleculele se leagă între ele în număr nedeterminat, neexistînd raporturi întregi, fapt pentru care numărul moleculelor incluse este dictat numai de considerente pur spațiale.

După natura substanței gazdă, **c. de i.** se pot clasifica în compuși de tip : *reticular* (*rețea*), suportul este constituit dintr-o moleculă simplă, posedînd o rețea cristalină; *molecular*, suportul constă din molecule complexe cu mase moleculare ~1 000 (site moleculare); *macromolecular*, suportul este o veritabilă macromoleculă. După forma golurilor din suport, deosebim compuși de tip : *celulă* (clatrații propriu-ziși), golurile avînd forma unor celule sau colivii; *canal* (aducți), golurile avînd forma unor canale; *strat*, golurile posedă forma unor straturi sau lamele.

Clasificarea mixtă are în vedere atît forma golurilor din suport, cît și natura substanței gazdă.

C. de i. de tip celulă, clatrați (v. *Clatrați*) se împart în : *reticulari* (fenol, hidrochinonă, hidrații gazelor etc.) și *macromoleculari* (zeoliți cu cavități poliedrale : chabazitul, zeolitul etc.).

C. de i. de tip canal, aducți, sînt : *reticulari* (ureea, tioureea, dinitrofenolul, acidul deoxicolic etc.); *moleculari* (ciclodextrinele) și *macromoleculari* (zeoliții fibroși : analcitul, leucitul, polucitul, natrolitul etc.).

C. de i. de tip strat (lamelari) sînt : *reticulari* (combinații coordinative) și *macromoleculari* (grafitul, celuloza, proteinele, montmorillonitul, poliglucoză, zeoliți lamelari).

Obținere

C. de i. se obțin pe baza unor procese de recristalizare din soluții care conțin ambii componenți sau prin agitarea unei suspensii de suport cristalizat, în soluția adendului. În cazul gazelor se lucrează la presiuni ridicate. După modul de fixare a adendului, metodele de preparare se pot împărți în metode de :

— înglobarea adendului în golurile rețelei suportului, goluri care apar în prezența adendului prin deformarea rețelei, deci o dată cu formarea c. de i., de exemplu : aducți de uree, tiouree, hidrații gazelor, clatrații hidrochinonei etc.

— includerea prin difuziune a adendului în golurile rețelei cristaline preexistente ale suportului, fără deformare (zeoliții) sau cu deformare (metilaminocianura de nichel etc.);

— includerea unei componente în golurile moleculare ale suportului (ciclodextrinele).

Clatrați v. *Clatrați.*

Aducți reticulari

Aducții ureei se obțin prin amestecarea soluțiilor saturate de uree în metanol cu soluții de adenzi. Sînt substanțe cristalizate, cu simetrie hexagonală, în care moleculele de uree sînt așezate de-a lungul muchiilor unei prisme hexagonale, astfel încît în centrul acestor prisme rezultă canale infinite care pot include molecule de adenzi de formă alungită, pe care le mențin pe pereții canalelor prin forțe Van der Waals (*fig.* 1, *a*, *b*). Ureea formează aducți cu numeroase substanțe,

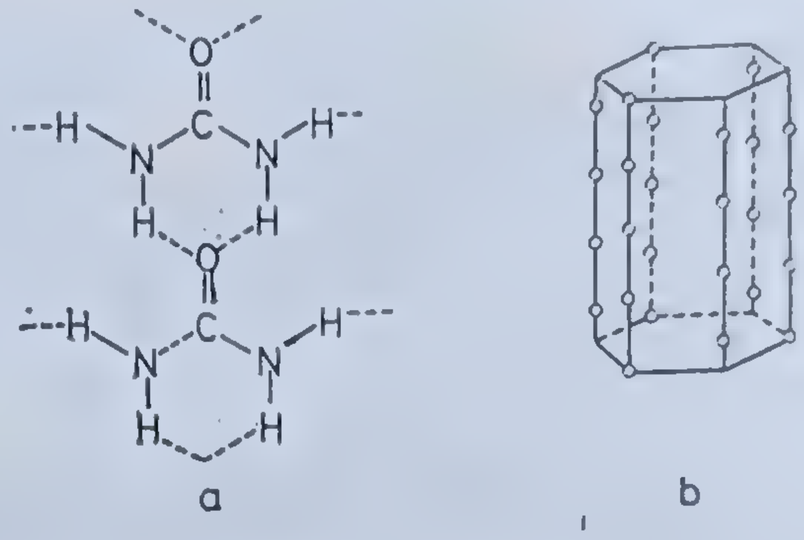


Fig. 1. Structura aducților ureei.

în special cu hidrocarburile parafinice liniare și hidrocarburile aromatice cu lanțuri normale. În general, hidrocarburile parafinice ramificate și compușii alifatici nesaturați cu dublă și triplă legătură nu pot fi incluși. Aducții ureei se utilizează la separarea hidrocarburilor parafinice superioare din fracțiile grele de petrol, la deparafinarea motorinelor și uleiurilor lubrifiante, la separarea hidrocarburilor, alcoolilor și acizilor cu catene normale de cei similari cu catene ramificate sau ciclice.

Aducții tioureei sînt substanțe cristaline formate spontan sau în prezență de promotori, prin amestecarea tioureei cu hidrocarburi sau alți adenzi. Substanțele cu nuclee aromatice sau în duble legături conjugate nu pot forma astfel de aducți. Structural, rețelele lor se aseamănă cu ale ureei, numai că, din cauza localizării a cîte trei molecule de tiouree în planuri orizontale cu atomul de sulf pe muchie, iar grupul $C(NH_2)_2$ pe o față a prismei (fig. 2), rezultă canale cu o succesiune de lărgiri și strangulări. În aceste canale, pot fi incluse molecule de hidrocarburi saturate, alcooli, eteri sau acizi carboxilici cu lanțuri neramificate.

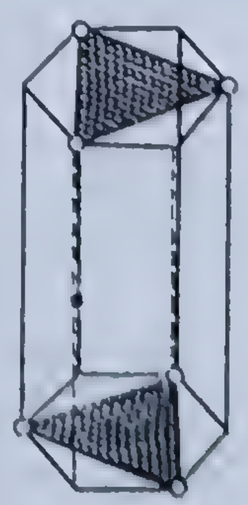


Fig. 2. Structura aducților tioureei.

Aducți moleculari

Ciclodextrinele se obțin prin aglomerarea ciclurilor dextrinei în rețeaua cristalină, sub forma unor canale ce pot include

molecule străine, chiar și din soluție (fig. 3). Moleculele incluse rămîn neschimbate sau produc modificarea culorii, cum este cazul coloranților. De exemplu, soluțiile de verde de malachit

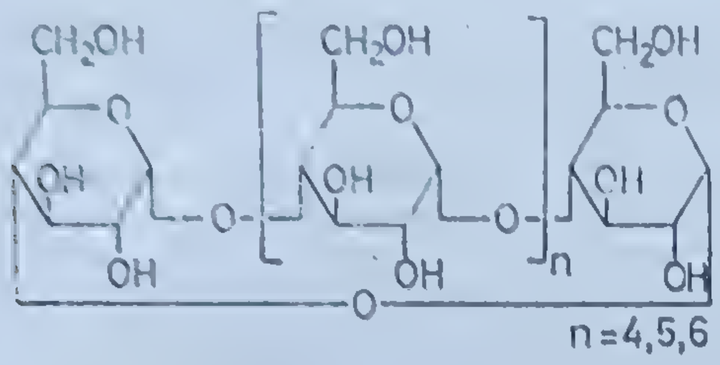


Fig. 3. Structura ciclodextrinelor.

și de cristal violet, în amestec cu soluții saturate de β-dextrine, devin mai albastre în apă pură. Această comportare este o dovadă că unele colorații albastre ale florilor se pot datora formării de aducți. De asemenea, o soluție diluată de amidon, dă cu iodul o colorație albastră intensă. Moleculele de iod sînt dispuse în canalele formate din spiralele moleculelor hidratului de carbon (fig. 4).

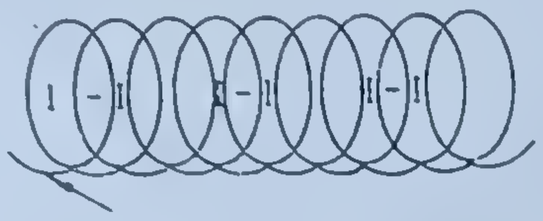


Fig. 4. Fixarea iodului într-un canal de tip spirală.

Aducți macromoleculari (zeoliții naturali și sintetici). *Analcitul*, $Na(AlSi_2O_6)$, *leucitul* $K(AlSi_2O_6)$, *pollucitul* $Cs(AlSi_2O_6)\cdot xH_2O$ sînt substanțe cu structuri de tip canal (fig. 5). Ele posedă rețele tridimensionale formate din tetraedre înlănțuite de SiO_4 și AlO_4, astfel încît rezultă canale largi în care se fixează ionii de elemente alcaline și moleculele de apă.

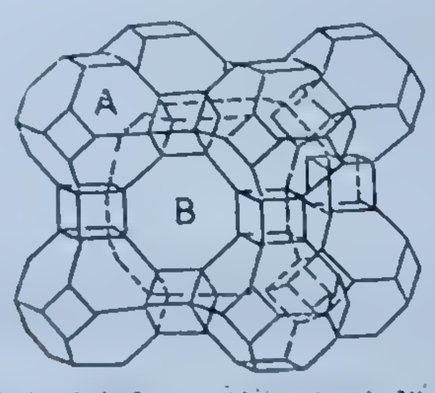


Fig. 5. Zeoliți sintetici formați prin înlănțuirea octaedrilor trunchiați după fețele pătratice: *A* — octaedru trunchiat; *B* — cușcă poliedrică.

Natrolitul, $Na_2(Al_2Si_3O_{10})\cdot 2H_2O$, zeolit fibros, structural conține inele formate din trei tetraedre SiO_2 și două tetraedre AlO_4 legate spațial, avînd toate vîrfurile comune. Acestea alcătuiesc lanțuri în zigzag, lăsînd în rețea canale deschise la extremități, în ansamblu, rețeaua cristalină fiind o rețea de canale.

C. de i. *de tip lamelar (strat)*

Se caracterizează prin existența în rețelele cristaline a unor goluri sub formă de straturi sau lamele. În această grupă se încadrează **c. de i.** obținute prin fixarea unor adenzi în rețeaua argilelor, hidroxizilor de metale în stare de oxidare (II), a grafitului, celulozei, proteinelor, montmorillonitului, poliglucozei, zeoliților lamelari sau a unor combinații coordinative. De exemplu, o serie de complecși cianici ai nichelului cum sînt: $[Ni(CN)_2NH_3]$, $[Ni(CN)_2NH_2CH_3]$, $[Ni(CN)_4]\cdot[Cu(NH_3)_2]$ și $[Ni(CN)_4]\,[Cd(NH_3)_4]$ pot include molecule de benzen, tiofen, piridină, fenol și altele, spre a forma rețele stratificate, în care moleculele de adend ocupă golurile mari dintre straturi; adăugînd benzen la o soluție de $Ni(CN)_2$ în amoniac lichid, se depun cristale de $[Ni(CN)_2NH_3\cdot C_6H_6]$ (fig. 6). Structural, în acești compuși, atomii de nichel sînt

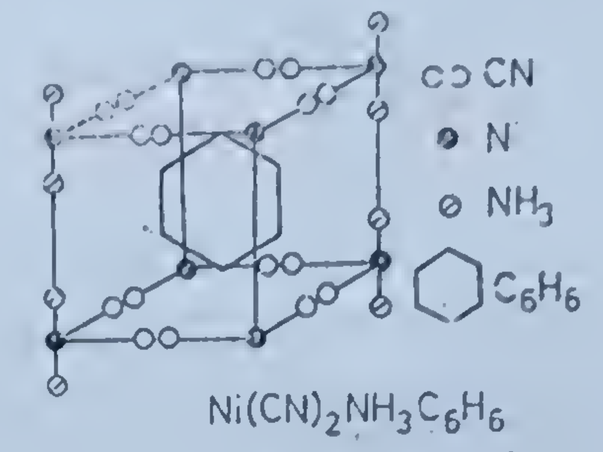


Fig. 6. Structura $[Ni(CN)_2NH_3\cdot C_6H_6]$

uniți prin intermediul grupelor CN, formînd straturi în care atomii de nichel alternativi au în jurul lor, fie patru atomi de carbon, fie patru atomi de azot (fig. 7). Această proprietate

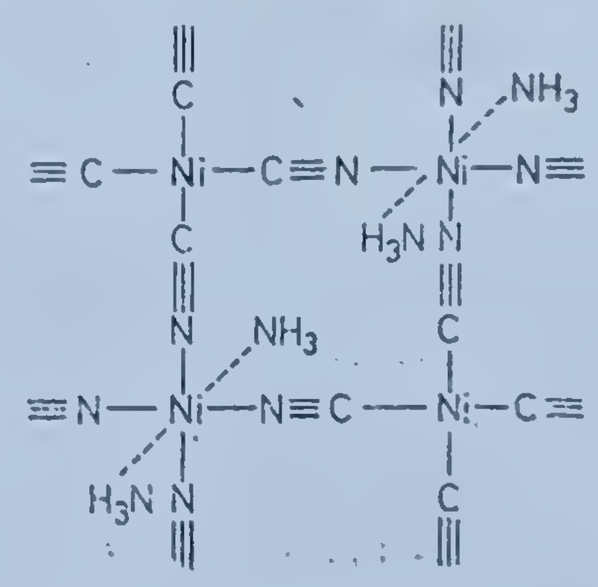


Fig. 7. Structura $[Ni(CN)_2NH_3]$

este utilizată la extragerea selectivă a benzenului dintr-un amestec de hidrocarburi.

Sin. *Compuși de incluziune.*

Bibl.: Marcu, Gh., Brezeanu, Maria, ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

COMBINAȚII INTERHALOGENICE, compuși binari, formați prin intercombinarea halogenilor. Se cunosc molecule neutre, anioni și cationi interhalogenici. Cu excepția BrCl, ICl, ICl_3 și IBr toate celelalte **c.i.** moleculare sînt fluoruri. Proprietățile fizice ale **c.i.** mai importante sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Combinații interhalogenice

Compus	p.t. °C	p.f. °C
ClF	−156,6	−100,1
ClF_3	− 76,3	11,75
ClF_5	−103	−14
BrF	− 33	20
BrF_3	9	126
BrF_5	− 60	41
IF_5	10	101
IF_7	6,45	–

Anionii și cationii sînt mult mai numeroși, dar mai puțin cercetați. De exemplu, iodul formează cu fluorul anionii IF_2^-, IF_4^-, IF_6^{3-}, IF_6^-, IF_8^- și cationii IF_2^+, IF_4^+ și IF_6^+. Toate c.i. sînt agenți oxidanți puternici, substanțe corosive, foarte reactive; atacă majoritatea elementelor, formînd amestecuri de halogenuri. Fluorurile sînt agenți de fluorurare puternici. Hidrolizează ușor (BrF_3 chiar exploziv!). Unele au tendința de a disproporționa, de exemplu :

$$3\ BrF \rightarrow BrF_3 + Br_2$$

Preparare. **C.i.** se obțin prin reacția directă dintre elementele componente. ClF se obține prin reacția dintre clor și fluor la 220...250°C sau prin reacția ClF_3 cu Cl_2 la 250...300°C. IBr se obține din elemente, dar disociază ușor. ICl_3, o pulbere galbenă, se obține, ca și ICl, adăugînd iod solid la clor lichid, în proporție stoechiometrică. ClF_3 se obține din elemente la 200...300°C, iar ClF_5 prin reacțiile :

$$ClF_3 + F_2 \xrightarrow{200°C} ClF_5$$

$$KCl + 3\ F_2 \xrightarrow{200°C} ClF_5 + KF$$

Fluorurile de brom și iod se obțin prin reacții directe între elemente :

$$Br_2 + 3\ F_2 \xrightarrow{200°C} 2\ BrF_3$$

$$I_2 + 5\ F_2 \xrightarrow{25°C} 2\ IF_5$$

$$I_2 + 3F_2 \xrightarrow{-78°C} 2\ IF_3$$

sau prin fluorurarea unor derivați :

$$BrF_3 + F_2 \rightarrow BrF_5$$

$$KI + 4\ F_2 \rightarrow IF_7 + KF$$

Anionii și cationii se formează prin reacții cu halogenuri ale metalelor, de exemplu :

$$ClF + CsF \rightarrow Cs^+ClF_2^-$$

$$ClF_3 + CsF \rightarrow Cs^+ClF_4^-$$

$$IF_5 + CsF \rightarrow Cs^+IF_6^-$$

$$ClF_5 + SbF_5 \rightarrow ClF_4^+SbF_6^-$$

$$IF_5 + AsF_5 \rightarrow ClF_2^+AsF_6^-$$

dar uneori se formează și prin fluorurarea altor halogenuri :

$$CsCl + 2\ F_2 \rightarrow Cs^+ClF_4^-$$

Structură. **C.i.** au structuri interesante, determinate de prezența perechilor de electroni neparticipanți, stereochimic activi, la atomul central, ca în ClF_3 (structură în formă de T, derivată din bipiramidă trigonală, hibridizare sp^3d), BrF_5 (structură piramidală, derivată din octaedru, hibridizare sp^3d^2) sau ICl_4^+ (structură plan pătrată, derivată din octaedru, hibridizare sp^3d^2) :

ClF_3 BrF_5 ICl_4^+

Structurile c.i. ilustrează efectele participării orbitalilor *d* în hibridizările care stau la baza legăturilor chimice din compușii halogenilor grei.

Bibl. : Gutman, V., *Halogen Chemistry*, Academic Press, New York, 1967 : Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, London, New York, 1982.

COMBINAȚII INTERMETALICE, combinații chimice care se formează prin alierea metalelor sau semimetalelor și nemetalelor mult deosebite din punctul de vedere al electronegativității lor. Se formează în proporții stoechiometrice definite și au uneori formule brute corespunzînd stărilor de oxidare normale ale elementelor respective. **C.i.** se caracterizează prin proprietăți metalice mai mult sau mai puțin pronunțate. Prezintă luciu metalic, opacitate, conductibilități termică și electrică slabe, inferioare acelora ale metalelor componente în stare pură, punctele de topire și duritatea avînd valori superioare. Posedă structuri cristaline, uneori complicate, care diferă de acelea ale metalelor din care provin. Proprietățile fizice (electrice, magnetice, mecanice) ale **c.i.** variază în limite relativ mari. Comportarea se datorește într-o mare măsură naturii complexe a legăturii interatomice (metalică, covalentă, ionică) și mai exact faptului că un tip de interacțiune sau altul poate să contribuie într-o proporție care variază în limite mari, în diferiți compuși. Pe diagramele de echilibru ele se localizează într-un maxim (v. *Aliaje*). **C.i.** rezultate prin alierea metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase cu elementele metalice sau semimetalice din grupele IV A — VI A sînt stoechiometrice și cristalizează în rețele de tipuri cunoscute. De exemplu, Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Pb cristalizează în rețea de tip antifluorină, iar MgTe în rețea de tip würtzită. În schimb, aceleași elemente alcaline și alcalino-pămîntoase formează **c.i.** în care nu se respectă starea de oxidare a partenerilor : NaTl, LiZn, LiIn, NaIn sau de tipul LiHg, LiAl, CaTl, SrTl, acestea din urmă fiind cristalizate în rețele de tipul iodurii de cesiu. În particular, compușii acestor elemente cu mercurul formează amalgame (v. *Amalgam*). **C.i.** ale metalelor tranziționale din grupele III B — VIII B și grupa I B rezultate prin aliere cu elementele metalice și semimetalice din grupele IV A — VI A, inclusiv carbonul, formal sînt stoechiometrice simple : CuSn, CrSb, CrSe, CrTe, MnAs, MnSb, FeSn, FeSb, CoSb, NiAs, NiBi, NiSe, PbSb, PtSn, PtTe etc. De cele mai multe ori, rețelele cristaline ale acestor compuși diferă de ale compușilor ionici rezultați.

Bibl. : Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979 ; Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

COMBINAȚII INTERSTIȚIALE, COMPUȘI INTERSTIȚIALI

COMBUSTIBILI, materiale, în general de origine organică, care ard cu viteză mică în contact cu oxigenul din aer, cu formare de dioxid de carbon și apă (sau numai apă în cazul hidrogenului) și dezvoltare de căldură, folosite în termotehnică, în diferite tehnologii, în economia casnică. Noțiunea nu include însă o serie de substanțe chimice (alcooli inferiori, eteri, hidrazină, borani etc.), utilizate în oarecare măsură în motoare cu ardere internă sau dispozitive speciale (rachete). **C.** sînt clasificați după starea de agregare în condiții normale de temperatură și presiune, după proveniență, mod de preparare, destinație etc. Astfel, **c.** pot fi : fosili sau minerali (cărbunii, țițeiul), energetici (pentru termocentrale electrice), pentru motoare cu ardere internă, carburanți (benzina), convenționali, nucleari, petrolieri, petrol reactor (**c.** pentru turbomotoare de aviație). În fig. 1 se prezintă structura consumului mondial de **c.** (cărbune, lemn, petrol, gaze naturale, combustibil nuclear, deșeuri animale și vegetale) în perioada 1860—2000.

C. *solizi naturali* includ : cărbunii (v. *Cărbuni*), turba, lemnul, paiele, tizeul (dejecți animale și vegetale).

C. *solizi artificiali* cuprind : cărbunele de lemn, brichetele, semicocsul şi cocsul din cărbune şi cel de petrol.

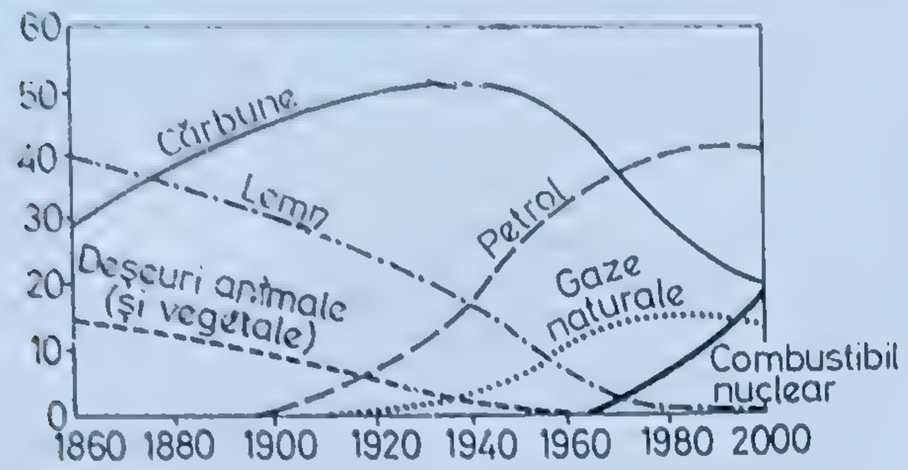


Fig. 1. Structura consumului mondial de combustibil (energie) în perioada 1860—2000.

C. *lichizi*, naturali şi artificiali, sînt, în general, produsele petroliere propriu-zise, folosite pentru diferite scopuri (în motoarele cu ardere internă, în focare, pentru iluminat), rezultate la prelucrarea ţiţeiului prin tehnologiile actuale, în care se includ : benzinele de la distilarea atmosferică, de la cracarea termică (rupere de viscozitate, cocsare) şi catalitică, de la reformarea catalitică, unele fracţii de benzină, care pot fi denumite sintetice (alchilate, izomerizate), c. Diesel (motorine şi fracţii mai grele), c. distilaţi, reziduali (păcura). În această categorie intră şi fracţiile rezultate la distilarea (respectiv, hidrogenarea) cărbunilor, a şisturilor şi nisipurilor bituminoase, din reacţia dintre oxidul de carbon şi hidrogen, în procedeul Fischer-Tropsch.

C. *gazoşi naturali* (v. *Gaze combustibile*) sînt diferitele hidrocarburi începînd cu metanul, singur sau împreună cu omologi superiori : etan, propan, butani, eventual pentani etc.

C. *gazoşi artificiali* cuprind biogazul (metan), acetilena, hidrogenul, etena, gazele rezultate la încălzirea, la temperaturi ridicate, a cărbunilor, în operaţiile de gazificare, de cocsificare, în prezenţa aburului (gaz de iluminat, gaz de apă constituit din oxid de carbon şi hidrogen, gaz aerian, de aer sau de generator), gazul de furnal, gazele de rafinărie.

Gazele lichefiate rezultă, în special, de la prelucrarea ţiţeiului şi cuprind, de obicei, propan şi butani sau amestecul lor.

C. *pentru motoarele cu ardere internă* proveniţi, în general, de la prelucrarea ţiţeiului (v. *Benzină*, *Combustibili petrolieri*), eventual gaze lichefiate sau comprimate (metan, gaz natural).

C. *convenţional*, c. teoretic care serveşte ca etalon pentru compararea c. reali ; are puterea calorifică inferioară (7 000 kcal/kg) şi echivalentul corespunzător pentru ţiţei de 10 000 kcal/kg, exprimat în Gtec (giga tone echivalent cărbune), respectiv Gtep (echivalent petrol).

C. *nuclear*, material fisionabil conţinînd izotopi ai elementelor grele (U^{238}, U^{235}, Th^{239}), întrebuinţat în reactoarele nucleare (v. *Combustibil nuclear*, *Fisiune*).

Bibl. : *Lexiconul Tehnic Român*, vol. 5, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959 ; *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Band 12—14, Verlag Chemie, Weinheim, 1977 ; Halbouty, M. T., Moody, J. D., *World ultimate reserves of crude oil*, 10th World Petroleum Congress, Bucureşti, 1979, PD (4) ; McKetta, J.J., Wal, J. D., *Energy — progress and prospects*, Hydrocarbon Processing, *59*, nr. 7, 1980, p. 57 ; Părăuşanu, V., Corobea, M., Musca, G., *Economia hidrocarburilor*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

COMBUSTIBILI PETROLIERI, categorie de combustibili ce cuprinde gazele naturale, gazele lichefiate, unii combustibili casnici lichizi, petrolul lampant, benzina, combustibilul pentru turbinele cu gaze, motorina sau combustibilul Diesel, diferiţi combustibili pentru focare şi cocsul petrolier.

Gazele naturale se pot clasifica în : gaze libere, din zăcămintele care produc practic gaze uscate (eventual numai metan), gaze asociate, ce provin din capurile de gaze ale zăcămintelor de ţiţei, şi gazele asociate din soluţie (dizolvate în ţiţei). Gazele naturale (libere) sînt constituite, de obicei, aproape numai din metan, cu mici proporţii de hidrocarburi superioare sau alte gaze (dioxid de carbon, azot, hidrogen sulfurat, urme de heliu etc.). Gazele asociate din capurile zăcămintelor de ţiţei pot conţine 95% metan, sau chiar mai mult, restul fiind constituit din etan, propan etc. Gazele asociate din soluţie au o compoziţie foarte variată, în funcţie, mai ales, de presiunea şi temperatura la care au fost separate din ţiţei. În general, gazele din zăcămintele din România nu conţin decît proporţii mici de alte substanţe în afară de hidrocarburi.

Gazele lichefiate provin din gazele naturale sau din cele de rafinărie şi sînt constituite, de obicei, din propan, butan sau din amestecurile acestora. Cum ţiţeiul ajuns în rafinărie conţine numai mici proporţii de propan şi de butan, majoritatea gazelor lichefiate provin din procesele de prelucrare termice şi catalitice. Gazele de rafinărie conţin deci şi hidrocarburi nesaturate (propenă, butene etc.), precum şi compuşi cu sulf. Gazele lichefiate se obţin prin fracţionarea gazolinei brute, rezultată la degazolinarea gazelor naturale bogate în hidrocarburi mai grele decît etanul. Din procesele de prelucrare a ţiţeiului, gazele petroliere lichefiate rezultă prin aplicarea metodelor obişnuite de absorbţie-desorbţie-fracţionare sub presiune. În continuare sînt tratate pentru a satisface condiţiile referitoare la absenţa compuşilor cu sulf (respectiv la corozivitate) şi a apei. De exemplu, hidrogenul sulfurat este eliminat prin tratare cu amine (monometilamină etc.), apoi cu o soluţie de hidroxid de sodiu, care reţine ultimele urme de hidrogen sulfurat şi reduce, totodată, concentraţia mercaptanilor pînă la conţinutul admis. Apa dizolvată este eliminată prin contactare cu alumină activată, bauxită sau clorură de calciu. Există tipuri de gaze lichefiate constituite din propan sau butani sau din amestecurile acestora, avînd în compoziţia lor şi proporţii mici de hidrocarburi mai uşoare sau mai grele. În general, gazele lichefiate pentru uzul casnic nu conţin hidrocarburi nesaturate, pentru a evita depunerile la arderea lor, şi mirosul neplăcut. De exemplu, ASTMD 835—76 prevede patru tipuri de gaze lichefiate, de la propan pînă la butan. În România se produce un tip de gaz lichefiat (STAS 66—78), care conţine practic numai butan şi puţin propan. Pe baza compoziţiei şi proprietăţilor hidrocarburilor componente se pot calcula caracteristicile diferitelor amestecuri. De obicei, în gazele lichefiate obişnuite metanul este absent, etanul este prezent sub formă de urme, iar pentanul sub 1%. Gazele lichefiate trebuie odorizate cu un agent puternic mirositor (mercaptani, sulfuri organice etc.), care să indice distinct prezenţa lor în atmosferă pînă la concentraţii sub o cincime din limita inferioară de explozie. Compoziţia gazelor lichefiate se poate determina prin distilare fracţionată, proba fiind răcită în prealabil sub punctul de fierbere, sau, mai practic, prin cromatografie de gaze pe baza eluţiei, prin metoda de absorbţie sau cea de repartiţie gaz-lichid (ASTM D 2163—77). Gazele lichefiate sînt depozitate la temperatura mediului ambiant în vase rezistente la presiune şi în cavităţi subterane amenajate în mod special, sau în vase izolate termic. Depozitarea în vase rezistente la presiune se practică în rezervoare cilindrice. Este de remarcat extinderea luată de depozitarea subterană. În multe ţări gazele lichefiate, în special propanul şi amestecurile cu butan, se depozitează mai ales în cavităţi subterane de capacitate mare. Gazele lichefiate pentru uzul casnic se transportă în butelii cu capacităţi variate, de la mai puţin de un litru pînă la 1 sau 2 m^3. În România, se foloseşte butelii de un singur tip pentru butan cu un conţinut de 12,5 kg, în greutate totală de cca 25 kg. Butelliile rezistă la 15 bar şi funcţionează la presiunea de 3—5 bar, în funcţie de temperatura mediului ambiant. Operaţia de îmbuteliere a gazelor lichefiate comportă golirea completă

a buteliilor, verificarea lor mecanică şi la presiune, încărcarea la maximum 85% din volumul total, verificarea etanşeităţii etc. Există instalaţii complet automatizate pentru încărcarea buteliilor. În afară de uzul casnic, gazele lichefiate se folosesc în agricultură, în metalurgie etc. În ultimul timp a început să se extindă utilizarea lor în motoarele automobilelor. Pe lîngă gazele lichefiate pe bază de propan-butan, trebuie menţionate gazele naturale lichefiate constituite aproape numai din metan. Folosirea acestora a luat o extindere considerabilă în ultimele decenii. Lichefiate în zonele producătoare, aceste gaze se transportă la temperaturi scăzute, în nave speciale de capacităţi mari (metaniere) în ţările consumatoare.

Combustibilii casnici, petrolul lampant, fracţiile distilate destinate uzului casnic pentru maşini de gătit, încălzirii cu arzătoare deschise a spaţiilor de locuit şi pentru iluminare se obţin la distilarea atmosferică a ţiţeiului şi prin amestecarea unor fracţii provenite din diferite procese (de exemplu, a rafinatelor de la extracţia cu solvenţi a aromaticelor, fracţii de la hidrocracare etc.). Produsele respective trebuie bine rafinate pentru eliminarea compuşilor cu sulf, cu azot, cu oxigen, a hidrocarburilor nesaturate şi pentru reducerea conţinutului de aromatice, compuşi dăunători stabilităţii la depozitare şi arderii fără fum. În compoziţia produselor destinate arderii în spaţiile închise sînt de preferat deci parafinele, cu puncte de fierbere cuprinse în intervalul de temperaturi 130...300°C. Rafinarea distilatelor respective se poate face cu o proporţie mică de acid sulfuric, completată de neutralizarea cu o soluţie de hidroxid de sodiu. Se aminteşte că extracţia cu dioxid de sulf lichid (*procedeul Edeleanu*) s-a aplicat prima dată petrolului lampant din ţiţeiuri neparafinoase româneşti pentru eliminarea hidrocarburilor aromatice. Hidrofinarea este metoda de rafinare cea mai convenabilă, deoarece elimină în mare măsură compuşii cu oxigen, cu sulf şi, mai ales, cei cu azot, care sînt responsabili de degradarea culorii în cursul depozitării. Arderea cu flacără strălucitoare cît mai înaltă şi fără fum este calitatea cea mai importantă a petrolului lampant şi a combustibililor din această categorie. Încărcarea cu reziduuri carbonoase a fitilului influenţează considerabil calitatea flăcării. Această proprietate depinde de compoziţia chimică a petrolului şi de gradul de rafinare. Mai este de luat în consideraţie şi formarea de depuneri (de la alb pînă la albastru-negru) pe coşul sticlei de lampă. Încercări speciale pe durate de 24 h, pentru petrolul casnic (STAS 7562-66), şi de şapte zile (ASTM D 219-73), pentru produsul industrial sau pentru cel folosit în lămpi semnalizatoare, definesc caracteristicile de ardere. În STAS 177-77 sînt prevăzute două tipuri de c. Primul, pentru uz casnic şi iluminat, trebuie să distile cel puţin 18% la 200°C şi 98% la 280°C, cu înălţimea flăcării fără fum de minimum 18 mm, temperatura de tulburare sub —12°C, cu conţinut de sulf sub 0,1%, punct de inflamabilitate peste 38°C, viscozitate maximă 2,5 cSt la 20°C etc. Al doilea tip este un produs mai greu, fără condiţie pentru flacăra fără fum, fiind folosit pentru ardere în aparate cu evacuarea la coş a gazelor arse. În norme străine de calitate sînt prevăzute petroluri lampante cu înălţimea flăcării fără fum de cel puţin 25, respectiv 35 mm, cu volatilitate mai mare etc.

Benzine (v.)

Combustibilii pentru turbinele cu gaze, fracţiile de la prelucrarea ţiţeiului începînd cu hidrocarburile din domeniul benzinei pînă la distilatele grele sau chiar reziduurile de distilare se întrebuinţează la alimentarea turbomotoarelor de aviaţie şi a turbinelor cu gaze pentru autocamioane, nave sau instalaţii energetice staţionare. Combustibilii pentru aviaţie, reprezentînd categoria cea mai importantă, se obţin, de obicei, la distilarea atmosferică a ţiţeiului sau prin amestecarea unor fracţii convenabile provenite din diferite procese de prelucrare (hidrocracare etc.). Se rafinează prin hidrofinare, eventual numai cu acid sulfuric. Combustibilul pentru aviaţie este expus la condiţii foarte variate de temperatură şi presiune (rezervoarele avioanelor sînt în contact cu atmosfera pentru a evita inconvenientele depozitării sub presiune). Astfel, la presiunile joase întîlnite la înălţimi mari, combustibilul se poate pierde prin vaporizare, care poate lua forma unei fierberi violente. Pierderea depinde de volatilitatea combustibilului, de presiune şi de temperatură, de geometria spaţiului respectiv etc. În sistemul de alimentare cu combustibil al motorului se pot produce dopuri de vapori în punctele cu temperaturi ridicate şi presiuni scăzute. Prezenţa aerului dizolvat (15—25% în volum faţă de combustibil la temperatura şi presiunea normală) favorizează mult vaporizarea, inclusiv spumarea, cînd scade presiunea atmosferică. Combustibilii de aviaţie sînt apreciaţi după curba de distilare, şi presiunea de vapori în cazul celor de tipul fracţie largă (cu punct de inflamabilitate sub 0°C), şi după curba de distilare şi punctul de inflamabilitate în cazul celor de tipul petrolului lampant. Primul tip fierbe la temperaturi de 50...260°C, iar cel de tipul petrolului lampant la temperaturi de 150...250°C. Condiţia pentru temperatura minimă la care distilă fracţia de 20%, are rolul să elimine combustibilii alcătuiţi din componente cu volatilitate diferită care în exploatare pierd prin evaporare fracţiile volatile. Temperatura minimă pentru 90% distilat arată concentraţia componentelor cu puncte de fierbere ridicate, care pot prezenta dificultăţi la ardere. (Pentru comportarea la ardere în turbomotor v. *Cifra luminometrică*). Prezenţa apei dizolvate şi, mai ales, în suspensie este nedorită, deoarece se poate separa în timpul zborului. Proba de toleranţă faţă de apă, aplicabilă şi la benzinele de aviaţie, permite să se excludă combustibilii care dizolvă multă apă. Turbomotorul este foarte sensibil la impurităţile mecanice din combustibil; particulele solide pot înfunda sistemul de alimentare şi produce eroziuni. Particulele de consistenţă moale (săpunuri, depuneri provenite din microorganisme etc.) pot înfunda filtrele şi duzele. Dimensiunea particulelor solide este foarte variată (2—3 — 50 nm), particulele cu dimensiuni sub 5 nm constituind proporţia cea mai mare. Pe lîngă determinarea filtrabilităţii (STAS 8611-70), se mai folosesc numeroase alte metode pentru evaluarea particulelor solide. Pentru eliminarea acestora se recurge la site şi filtre montate pe conductele de alimentare a avionului. Curgerea în sistemul de alimentare a turbomotorului depinde de viscozitatea şi de cristalizarea componentelor combustibilului, la temperaturile joase de la altitudinile mari. Viscozitatea creşte cu temperatura de distilare a combustibilului. La temperatura de funcţionare în zbor, viscozitatea combustibilului cu inflamabilitate înaltă poate ajunge pînă la 10 cSt. Temperatura de început de cristalizare reprezintă aproximativ limita de trecere de la lichid simplu la lichid cu substanţe precipitate. Formarea cristalelor de parafină pe filtrul montat pe conducta de alimentare a turbomotorului sau în altă parte impune condiţii mai severe de control al acestui fenomen. Puterea calorifică a combustibililor pentru turbomotoarele de aviaţie prezintă o importanţă deosebită, mai ales, pentru aeronavele mari. Aici trebuie luată în considerare şi puterea calorifică volumică, care se raportează la litrul de combustibil. Variaţia acesteia cu compoziţia chimică este mai mare decît pentru puterea calorifică masică. Astfel, de la parafine, naftene şi pînă la aromatice, puterea calorifică volumică creşte proporţional mai mult decît scade puterea calorifică masică. Puterea calorifică volumică variază şi cu gradul de ramificare a parafinelor. Stabilitatea la temperatura normală a combustibililor este satisfăcătoare pentru durate destul de lungi. Combustibilii pentru aviaţia supersonică pun însă probleme din punctul de vedere al stabilităţii termice, din cauza încălzirii în timpul zborului. Pentru avioanele actuale combustibilii trebuie să aibă stabilitate termooxidantă la temperatura de 150°C, dar în viitor se va cere o rezistenţă la cea 250°C. Stabilitatea combustibilului trebuie să dureze timp de 8—10 ore, pe durata zborului supersonic. Stabilitatea termică se determină printr-o metodă care măsoară tendinţa combustibilului de a forma depuneri pe suprafaţa filtrelor şi a pieselor metalice la temperaturi cuprinse între 200 şi 260°C (ASTM D

1660-77). Formarea electricității statice prin curgerea combustibililor este favorizată de prezența contaminanților (apă, particule solide, gaze etc.). Combustibilii au o viscozitate mai mare decît benzina și de aceea ei mențin mai ușor în suspensie diferiții contaminanți. Formarea electricității statice depinde de viteza de curgere, de viscozitate, de natura materialelor sistemului de alimentare a avionului etc. Acumularea electricității statice este combătută cu aditivi speciali și substanțele admise ca aditivi antioxidanți, dezactivatori ai metalelor și antistatici. Pe plan mondial, sînt cunoscute numeroase tipuri de combustibili pentru turboreactoare, dintre care se menționează combustibilul american JP-4, cel mai întrebuințat în aviația civilă și militară. De asemenea, există tipuri speciale pentru aviația supersonică (tabelul 2).

Tabelul 1

Combustibilii pentru turboreactoare (conform STAS 5639—77)

Caracteristici	Tipul combustibilului *)	
	TI	TII
Densitate d_4^{20}	>0,795	0,775—0,885
Distilare STAS:		
Punct inițial, °C, max.	150	—
10% distilă la max. °C	175	204
50% „ „ „	225	232
90% „ „ „	270	—
98% „ „ „	280	—
Punct final „ „	—	288
Viscozitate la 20°C, min., cSt	1,50	—
—34°C, min., cSt	—	15
—40°C, max., cSt	16	—
Început de cristalizare, max. °C	—60	—53
Olefine, %, max.	—	5
Cifra de iod, g/1000 g, max.	1,5	—
Sulf, total, % max.	0,1	
Sulf mercaptanic, % max.	—	0,001
Gume potențiale după 16 h, mg/100 ml, max.	—	14
Stabilitate termică:		
în condiții statice, mg/100 ml, max.	15	—
în condiții dinamice după 5 h la 149...204°C, 2,7 kg/h:		
depuneri pe tubul încălzitorului	—	<3
cădere de presiune, bar	—	0,10132
Indice de peroxid actual, miliech./l, max.	—	1
Indice de peroxid potențial, miliech./l, max.	—	1

*) Ambele tipuri au: reziduu, respectiv pierderi la distilare max. 1,5 în volum; înălțimea flăcării fără fum min. 20 mm; punctul de inflamabilitate min. 30°C; conținut de aromatice max. 20 %, gume actuale max. 6 mg/100 ml; sulf max. 0,1%; fără hidrogen sulfurat, coroziune pe Cu (3 h la 50 C°) negativ; aspectul interfeței după reacția cu apa max. 1 b, Cu max. 0,15 ppm. Na max. 0,1 ppm, V max. 1 ppm.

Combustibilii pentru turborectoare din producția internă sînt reprezentați de cele două tipuri mai importante, cel fracție largă și cel de tipul petrol lampant (tabelul 1). Caracteristicile acestor combustibili sînt comparabile cu acelea ale combustibililor prevăzuți de diferite specificații și norme străine (de exemplu ASTM D 1655-79). Aceștia au și condiții pentru cifra luminometrică (minimum 45), care poate fi însă înlocuită prin limita impusă înălțimii flăcării fără fum (minimum 25) sau prin conținutul de hidrocarburi naftalenice (maximum 3% în volum). În afară de celelalte caracteristici, referitoare la *gume*, la stabilitatea termică, la rezistența cuprului la coroziune, la conductibilitatea electrică, se specifică

Tabelul 2

Caracteristici uzuale mai importante ale unor combustibili sovietici (T-6 și T-7) și americani (JP-6 și JP-7) pentru aviația supersonică

Caracteristici	Tipul combustibilului			
	T-6	T-7	JP-6	JP-7
Densitate, d_4^{20}	>0,840	>0,775	0,775—0,835	0,780—0,806
Distilare, °C:				
Punct inițial, max.	195	—	121	—
10%, max.	220	—	177	>182
50%, max.	255	230/90%	218	>196
Punct final, max.	315/98%	250	260	288
Punct de inflamabilitate, °C, min.	—	28	—	60
Viscozitate, cSt la:				
20°C	<4,5	>1,25	—	—
— 40°C, max.	30	8	15/—34°C	15/—34°C
Punct de solidificare, °C, max.	—60	—60	—54	—43
Hidrocarburi aromatice, %, max.	20	22	25	5
Înălțimea flăcării fără fum, mm, max.	20	25	20	>75*)
Putere calorifică netă, kj/kg, min.	43120	43120	42800	43500
Gume actuale, mg/100 ml, max.	6	4	5	—
Sulf total, % max.	0,05	0,05	0,4	0,1
Sulf mercaptanic, % max.	0	0,001	0,004	0,001

*) Cifra luminometrică.

Combustibilii pentru turbinele cu gaz, utilizate în industrie și transporturi terestre și navale, constituie o categorie tot mai importantă. De exemplu, o specificație americană prevede patru tipuri: două din domeniul de fierbere a motorinei și două reziduuri de distilare a țițeiului (păcuri). În afară de caracteristicile referitoare la inflamabilitate, curgerea la temperaturi scăzute, viscozitate, cenușă, cifra de cocs și impurități, se limitează conținutul de sulf (maximum 0,5%) și de metale (2—10 ppm pentru sodiu, potasiu, vanadiu, calciu, plumb, magneziu, în cazul celor de tip motorină). *Combustibilii pe bază de fracții grele* și *reziduuri de distilare* au o utilizare restrînsă.

Combustibilii Diesel provin din fracția de motorină rezultată la distilarea atmosferică a țițeiului, fracțiile corespunzătoare din diferite procese, precum și din fracții grele sau chiar reziduuri de distilare. Pot fi clasificați în: combustibili constituiți din distilate relativ ușoare sau motorine, pentru motoarele rapide, și combustibili în componența cărora intră distilate mai grele sau chiar reziduuri de distilare, folosiți pentru motoarele semirapide și lente, mai ales de nave. Motorinele au în compoziție hidrocarburi parafinice, naftenice

aromatice și mixte, cu domeniul de fierbere cuprins între temperaturi de 200 și 400°C. Hidrocarburile nesaturate nu trebuie să fie prezente în proporții prea mari, deoarece ele se oxidează, dau naștere la gume și depuneri, iar arderea lor este defectuoasă. În compoziția motorinelor intră, de asemenea, proporții reduse de compuși cu sulf, cu oxigen, cu azot și chiar cu unele elemente metalice. Motorinele de la distilarea atmosferică a țițeiurilor nesulfuroase nu necesită decît o simplă neutralizare. Fracțiile din țițeiuri sulfuroase sau din procesele de cracare (catalitică, termică), care conțin și hidrocarburi nesaturate, sînt finisate prin hidrofinare (hidrogenare catalitică). Puritatea este una din condițiile principale de calitate a motorinei, deoarece proporțiile cele mai mici de praf pot împiedica funcționarea normală a pompei de injecție (pistonul acesteia este uzinat cu o toleranță de 0,25 nm). Volatilitatea este definită prin curba de distilare și punctul de inflamabilitate. Valoarea acestuia corespunde unei presiuni de vapori de cca 10 torr, în cazul motorinei, și de 1—5 torr, în cazul combustibililor grei și reziduali. Pornirea ușoară a motorului Diesel depinde de calitatea de aprindere a motorinei, dar și de viscozitate și de punctul de curgere la temperatură joasă (tabelul 3), respectiv de temperatura limită de

Tabelul 3

Proprietățile motorinelor pentru pornirea ușoară a motorului

Temperatura aerului, °C	Viscozitatea maximă la 37,8°C, cSt	Punctul de curgere maxim, °C	Cifra cetanică minimă
−28,9	5,90	−34,4	90
−23,3	6,15	−28,9	83
−17,8	7,40	−23,3	76
−12,2	9,47	−17,8	69
−6,7	11,75	−12,2	63
−1,1	13,10	−6,7	56
4,4	20,10	−1,1	49
10,0	—	4,4	43
15,6	34,30	10,0	36

filtrabilitate (STAS 10316-75). La punctul de tulburare, care este cu cca 6°C mai mare decît punctul de curgere, se poate produce înfundarea sitelor sau filtrelor motorului, folosite pentru reținerea impurităților mecanice din combustibil. Cifra cetanică trebuie să fie destul de ridicată pentru a permite aprinderea cînd aerul este rece. Cifra de cocs arată tendința de formare a depunerilor cărbunoase (cocs) pe duzele injectoarelor și în camera de ardere, proces favorizat de prezența fracțiilor grele, a hidrocarburilor nesaturate, a unor compuși cu sulf. Motorinele se aditivează uneori cu deplasanți ai punctului de curgere sau pentru filtrabilitate la temperaturi scăzute, eventual cu aditivi care favorizează arderea în motor (aditivi antifum). Aditivii pentru ameliorarea cifrei cetanice au o aplicare limitată. Motorinele se pot încadra în trei tipuri principale (tabelul 4) : tipul 1—D este un distilat relativ volatil, folosit pentru motoare rapide, care necesită schimbări frecvente de viteze și sarcini ; tipul 2—D este un distilat de volatilitate joasă, utilizat pentru motoarele în serviciu industrial sau mobil greu, iar tipul 4—D pentru motoare cu viteze mici sau medii. Pentru motoare cu viteze medii și rapide sînt de menționat cele opt tipuri de motorine prevăzute de normele GOST 305—73, cu cifre cetanice : 45—50 ; domeniul de fierbere : maximum 240...290°C, pentru 50 % distilat, și maximum 330...360°C, pentru 96 % distilat ; punct de congelare : maximum −10...−60°C etc. În STAS 240-80 sînt prezentate opt tipuri de motorine, cu cifra cetanică : 40—45 ; puncte de congelare : +5...−35°C ; condiții pentru distilare pînă la 300°C : minimum 48 %, iar

Tabelul 4

Tipurile și caracteristicile combustibililor Diesel, conform specificației ASTM — D 975-78

Caracteristici	Tipul combustibilului		
	1-D	2-D	4-D
Punct de inflamabilitate, °C min.	38	52	55
Apă și sediment, % în vol. max.	0,05	0,05	0,50
Cifra de cocs (la reziduu de 10 %), % max.	0,15	0,35	—
Cenușă, % max.	0,10	0,01	0,10
Distilare ASTM :			
90 % distilă la : °C, max.	—	282	—
°C, max.	288	338	—
Viscozitate la 40°C, cSt	1,3—2,4	1,9—4,1	5,5—24,0
Sulf, % max.	0,5	0,5	2,0
Coroziunea lamei de Cu	Nr. 3	Nr. 3	—
Cifra cetanică, min.	40	30	30
Punct de tulburare	Se specifică în funcție de temperatura ambiantă din diferitele zone ale țării.		

pînă la 350°C : minimum 85—90 %. Tipul de motorine pentru motoare de autovehicule trebuie să satisfacă și condiția de filtrabilitate la temperatură scăzută (sub −12°C). Se livrează și o motorină cu punct de congelare sub −45°C. Pentru motoarele Diesel de nave, lente și de puteri mari, mai ales în doi timpi, se folosesc combustibili de tipul păcurilor pentru focare. Din considerente de preț de cost, se pot folosi combustibili și cu conținut ridicat de sulf, acțiunea dăunătoare a acestuia fiind combătută prin utilizarea uleiurilor cu rezervă alcalină mare. La acești combustibili unele condiții britanice limitează conținutul de sodiu (tipuri cu maximum 20 sau pînă la 120 ppm) și cel de vanadiu (maximum 200 pînă la 400 ppm).

Combustibilii lichizi pentru focare, produse destinate pentru producerea de căldură și de energie, sînt constituiți din distilate relativ grele și din reziduuri de distilare sau de cracare. În compoziția lor poate intra un număr mare de componente de la distilarea atmosferică a țițeiului, distilarea în vid a păcurii, de la cracarea termică sau catalitică, de la extracția cu solvenți a uleiurilor, de la dezasfaltarea cu propan a reziduurilor de vid, din gaciuri de la deparafinarea uleiurilor etc. La amestecarea diferitelor componente, în special a celor parafinoase și a celor cu caracter nesaturat, se are în vedere obținerea unui produs final omogen și stabil, care să reziste la depozitare fără fenomene de separare (prin demiscibilitate, precipitare, oxidare). De exemplu, în combustibilii relativi ușori nu trebuie să se introducă și componente cu conținut ridicat de parafină. Stabilitatea la depozitare este afectată defavorabil de prezența produselor de cracare (cocsare, reducere de viscozitate) și a celor parafinoase. În prezența aerului din rezervoare, la temperaturi apropiate de 100°C, compușii nesaturați dau naștere la acizi și la gume (insolubile). Împreună cu diferite impurități și cu apa pot forma emulsii, rugină etc., ceea ce dă loc la depuneri. Acestea înfundă sitele și duzele injectoarelor și pot provoca coroziuni. Stabilitatea în cursul depozitării (și eficacitatea aditivilor corespunzători) se poate examina prin determinarea sedimentului în funcție de timp la diferite temperaturi (perioada de inducție a sedimentului) (ASTM D 2274-79). Puterea calorifică interesează aici mai mult decît în cazul combustibililor pentru motoare, deoarece valoarea acestela variază în limite înguste, acești combustibili fiind constituiți, practic, numai din hidrocarburi. În combustibilii pentru focare pot însă exista proporții relativ mari

de compuși cu oxigen, azot și, mai ales, cu sulf, care micșorează puterea calorifică. Conținutul de sulf poate varia în limite largi, pînă la 6 % în unele păcuri din Orientul Apropiat. Dioxidul și trioxidul de sulf care se formează prin combustie produc, împreună cu unele metale din c., coroziuni și depuneri, precum și poluarea atmosferei. Compușii calciului, magneziului și ai altor metale (Ni, Na, V etc.) conținuți în păcuri se transformă prin ardere în cenușă, care se poate depune pe țevile cuptorului, micșorînd transmisia căldurii. Unele dintre aceste depuneri trec în stare topită, începînd chiar sub temperaturi de 600°C, și produc coroziuni (oxizi, respectiv vanadați de sodiu și de fier). Punctul de curgere (congelare) nu permite să se tragă concluzii sigure asupra curgerii la temperaturi scăzute prin conducte cu secțiuni mici, prin site și orificii. Viteza de răcire în timpul determinării punctului de congelare influențează mult structura și mărimea cristalelor de parafină, ceea ce se repercutează asupra curgerii produsului. Pompabilitatea c.p. în apropierea punctului de tulburare și la temperaturi mai joase nu se poate determina cu viscozimetrele obișnuite, deoarece o dată cu apariția cristalelor de parafină aceștia încetează de a mai fi lichide newtoniene. După metoda IP 230/69 se folosește un tip portativ de viscozimetru (Ferranti), care ar permite să se obțină temperatura minimă de manipulare și cea minimă de depozitare. Unii dintre aditivii folosiți pentru combustibilii Diesel grei și pentru turbinele cu gaz se utilizează și pentru combustibilii pentru focare. Dintre aceștia, aditivii anticorosivi (naftenat de magneziu, suspensii de oxizi de magneziu etc.) combat efectele compușilor de sulf, vanadiu și sodiu. Se deosebesc două tipuri mai importante de combustibili : distilate și reziduuri de distilare sau păcuri. Fiecare din aceste tipuri se caracterizează, în special, prin viscozitatea la două temperaturi, prin cifra de cocs, și prin punctul de curgere (congelare). Tipul de combustibil ușor (STAS 54-80), pentru încălziri centrale și focare industriale, se produce în două variante, cu viscozitatea maximă la 50°C de 21, respectiv 45 cSt ; cifra de cocs de maximum 5 și, respectiv 8 % ; punctul de congelare de maximum 8 la 5°C, respectiv 0 la +10°C (pentru iarnă și vară). Tipul de păcură (STAS 51-80) se livrează în șase variante, cu viscozitatea maximă la 50°C de 40—70 grade Engler, cu cifra de cocs de maximum 14 % și punctul de congelare 25...45°C, cenușă maximum 0,5 %. Trei din aceste produse au condiții pentru conținutul maxim de vanadiu (100 ppm) și de sodiu (150 ppm).

Bibl. : Rădulescu, G. A. ș.a., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970 ; Vasilescu, V. A., Faur, S., Pimsner, V., Rădulescu, G. A., *Corelațiile dintre combustibilul lichid și motorul cu ardere internă*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1972 ; Allinson, J. P., Editor, *Criteria for quality of petroleum products*, Applied Science Publishers, L. P., London, 1973 ; Rădulescu, G. A., *Proprietățile țițeiurilor românești*, Ed. Academiei R. S. România, 1974 ; * * * *Produse petroliere*, Centrala pentru desfacerea produselor petroliere PECO, București, 1981.

COMBUSTIBIL NUCLEAR, material nuclear care conține în compoziția sa materiale *fertile* și materiale *fisionabile*. Nucleele radionuclizilor (izotopi radioactivi) ca ^{238}U și ^{232}Th (materiale fertile), sub formă metalică sau oxidică, ori în alte forme chimice combinate (carburi, nitruri, mase ceramice, sau vitroceramice etc.) din reactorii nucleari sau din fluxul de neutroni termici (epitermici) pot capura cîte un neutron, conform schemei de mai jos, și să conducă, în final, la obținerea de material fisionabil ^{239}Pu și ^{233}U :

a) $^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta^-} ^{239}_{94}Pu$

$T_1/_2 = 23{,}5$ min $\quad T_1/_2 = 2{,}3$ zile

b) $^{232}_{90}Th + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{233}_{90}Th \xrightarrow{\beta^-} ^{233}_{91}Pa \xrightarrow{\beta^-} ^{233}_{92}U$

$T_1/_2 = 22{,}2$ min ; $T_1/_2 = 27{,}4$ zile

Secțiunea eficace de fisiune a ^{239}Pu este 748 barn și cea a ^{233}U de 524 barn (1 barn = $10^{-28}/m^2$). În reactorii nucleari în care ^{239}Pu este utilizat drept combustibil nuclear, acesta, prin captură succesivă a doi neutroni, trece în ^{241}Pu, care, de asemenea, este un material fisionabil cu neutroni termici. Nucleele cu număr de masă par : ^{238}U, ^{240}Pu, ^{232}Th, ^{234}U fisionează numai prin reacții cu neutroni rapizi ce au o energie cinetică de peste 1 MeV. În acest caz, ^{238}U și ^{232}Th, care sub acțiunea neutronilor termici se comportă ca materiale fertile, sub acțiunea neutronilor rapizi devin materiale fisionabile. În natură se găsește un singur radionuclid fisionabil cu neutroni termici, ^{235}U, cu o abundență masică în uraniul natural de 0,7113 %. Acesta a fost primul material fisionabil folosit la începutul erei atomice și care a condus la descoperirea fisiunii nucleare de către O. Hahn și F. Strassmann, în 1939. ^{235}U, ca material fisionabil, stă la baza fabricării multor tipuri de c. n. atît singur, cît și în combinație cu ^{239}Pu sau cu ^{233}U. Spre deosebire de combustibilul convențional, c.n., prin arderea lui în reactorii nucleari, pe lîngă faptul că produce o energie calorică mult mai mare, are *proprietatea unică de a se reproduce*. Prin reproducere sau regenerare se înțelege acel proces de captură neutronică de către materialul fertil, în care materialul fisionabil produs este același ca materialul fisionabil consumat, de exemplu :
a) reproducerea ^{239}Pu din ^{238}U, folosind ca material fisionabil ^{239}Pu și neutroni termici etc. :

$$^{238}U(^{239}Pu) \Rightarrow ^{239}Pu$$

Prin conversie se înțeleg acele procese nucleare care produc materiale fisionabile diferite de cele consumate în procesul respectiv, de exemplu :
b) conversia ^{238}U în ^{239}Pu, folosind drept material fisionabil ^{235}U sau conversia ^{232}Th în ^{233}U, folosind ca material fisionabil ^{239}Pu etc. :

$$^{232}Th(^{239}Pu) \Rightarrow ^{233}U$$

Astfel, fisiunea nucleelor conținute într-un gram de uraniu produce o energie calorică de 20 milioane kcal sau 2 300 kWh energie termică sau, raportat la 1 kg de uraniu supus reacției de fisiune, se obține o căldură echivalentă arderii a 2 600 000 kg cărbune. Reproducerea c.n. în măsură apreciabilă are loc în reactorii nucleari care folosesc drept combustibil uraniul natural, uraniul ușor îmbogățit cu 1—5 % ^{233}U și toriul în combinație cu plutoniul sau cu uraniul. La reactorii cu combustibil de uraniu, cu grad înalt de îmbogățire, peste 80 %, reproducerea are loc în măsură mică, deoarece cantitatea de ^{238}U în combustibil este insuficientă pentru a se produce ^{239}Pu în cantități apreciabile. Una din condițiile necesare realizării procesului de reproducere a c.n. în reactori este ca numărul de neutroni termici din sistem să fie suficient de mare, astfel ca pe lîngă întreținerea reacției de fisiune în lanț, aceștia să mai producă și reacții de captură neutronică necesare procesului de reproducere. În plus se mai produc și reacții secundare de captură nedorite, care consumă o parte din fluxul de neutroni. Din practica acumulată pînă în prezent, se cunoaște că la fiecare act de fisiune a ^{235}U are loc o emisie în medie de 2,46 neutroni. Deoarece nu toți neutronii captați de nucleele de ^{235}U duc la fisiunea acestora, ci o parte aproximativ de 15,5 % sînt consumați în reacția de captură neutronică, din care rezultă ^{236}U și care nu este un material fisionabil, pentru întreținerea reacției de fisiune a ^{235}U participă numai 84,4 % din cei 2,46

neutroni, adică 2,08. Acest fapt se întîmplă cînd în sistem ar fi numai nuclee de ^{235}U, ori în realitate acest număr de neutroni este mai mic, dat fiind că în **c.n.** există un număr mult mai mare de nuclee de ^{238}U, care de asemenea produc reacţii de captură neutronică. De exemplu, în cazul fisiunii nucleelor de ^{235}U, din amestecul natural de uraniu-238, calculele arată că din totalul de neutroni din flux, datorită reacţiei de captură, numai 54,3% participă la reacţia de fisiune a ^{235}U, 10% se captează în ^{235}U pentru a rezulta ^{236}U, iar 35,7% sînt captaţi de nucleele ^{238}U pentru producerea de ^{239}Pu, care este un bun material fisionabil. Procesul de reproducere a **c.n.** în reactorii ce folosesc uraniu natural poate fi rezumat în felul următor: 1 g de ^{235}U care fisionează asigură reproducerea a 0,905 g Pu ($^{239}Pu + {}^{240}Pu + {}^{241}Pu$), iar arderea unui gram de ^{238}U produce aproximativ 0,76 g Pu şi 0,16 g ^{236}U. În ceea ce priveşte reactorii rapizi, reproducerea **c.n.** are loc cu un randament mult mai mare decît în cei termici. Pentru acest scop, aşa cum s-a arătat mai înainte, două combinaţii de materiale fertile şi fisionabile permit obţinerea regenerării combustibilului nuclear:

$$^{238}U \Rightarrow {}^{239}Pu \text{ şi } {}^{232}Th \Rightarrow {}^{233}U.$$

Pentru întreţinerea reacţiei de fisiune în lanţ, în prima etapă, pînă la acumularea de material fisionabil, în aceste cicluri de **c.n.** este necesară introducerea de material fisionabil obţinut anterior în reactorii cu neutroni termici sau în cei cu neutroni rapizi prin conversie. În aprecierea randamentului de conversie sau regenerare a **c.n.**, se introduce denumirea de factor de regenerare sau conversie, care se notează cu R şi se defineşte ca fiind *raportul dintre numărul de atomi de material fisionabil produs şi numărul de atomi de material fisionabil consumat* într-un reactor nuclear. Cunoscînd cantitatea de material fisionabil cuprinsă iniţial în materialul fertil şi valoarea lui R, care are limită superioară cantitatea totală de material fertil disponibil, se poate calcula multiplicarea M a materialului fisionabil datorită regenerării (conversiei), cu ajutorul formulei:

$$M = \frac{1}{1-R}, \text{ unde } R < 1$$

Deoarece, în unele tipuri de reactori, ca de exemplu în reactori rapizi, R este mai mare decît unitatea sau aproape de această valoare, întreaga cantitate de material fertil din sistem poate fi convertită în material fisionabil. Cunoscînd timpul de funcţionare a unui reactor nuclear şi cantitatea de material fertil şi fisionabil încărcată în acest reactor, se poate calcula perioada de timp de funcţionare a reactorului în care cantitatea de material fisionabil produs s-a dublat. Pentru a atinge valori pe cît posibil mici ale timpului de dublare se recurge la o serie de măsuri şi consideraţii tehnologice care să asigure un maximum de economie de neutroni în reactorul respectiv, pentru a creşte valoarea lui $R > 1$. În reactorii rapizi din generaţia actuală, practica a arătat că se pot obţine coeficienţi de reproducere R ce au valori cuprinse între 1,3 şi 2,5. Pentru ilustrare arătăm că, dacă într-un reactor nuclear cu combustibil de uraniu uşor îmbogăţit şi cu apă uşoară ca agent de răcire şi ca moderator, şi avînd o încărcătură de 083 kg de uraniu natural, se formează 215 kg Pu pe an la un grad de ardere de 25 000 MW zi/tonă, în cazul unui reactor rapid ce foloseşte un combustibil de uraniu natural în amestec cu plutoniu (agent de răcire sodiu lichid) în cantitate de 026 kg, se formează 650 kg Pu/an, la un grad de ardere de 70 000 MW zi/tonă combustibil. **C.n.**, după starea lor fizică, pot fi clasificaţi în combustibili în stare solidă şi combustibili în stare fluidă sau, după compoziţia lor sau forma chimică în: a) **c.n.** în formă metalică (elemente singulare ca U, Pu, Th sau aliaje ale acestora); b) **c. n.** ceramici sub formă de oxizi (UO_2, PuO_2, ThO_2); c) **c. n.** ceramici sub formă de carburi de U, Pu, Th, UC_2, ThC_2, PuC şi Pu_2C_3); d) **c. n.** vitroceramici; e) **c. n.** dispersi. De obicei, grupele b, c şi d, în multe lucrări, sînt clasificate sub o singură denumire de *combustibili ceramici*. **C. n.** metalici prezintă anumite avantaje în ceea ce priveşte proprietăţile termice şi nucleare faţă de celelalte tipuri, dar au unele dezavantaje privind iradierea cu neutroni de lungă durată, datorită unei comportări mai slabe faţă de difuzia produşilor de fisiune şi stabilitatea lor la iradiere. Combustibilii ceramici, în general, au proprietăţi nucleare inferioare celor de tip metalic, dar prezintă avantajul unei stabilităţi mai mari la iradiere şi la temperaturi înalte. **C. n.** ceramici oxidici pot fi elaboraţi sub formă de granule de UO_2 $(U, Pu)O_2$ sau de $(UTh)O_2$ presate (pelete) şi apoi sinterizate pentru a le conferi rezistenţa mecanică necesară comportării lor la iradierea cu neutroni în reactor. Pastilele presate şi sinterizate sînt introduse apoi în tuburi metalice (teci), cu anumite forme geometrice, dînd astfel naştere la elementele combustibile (v. *Elemente combustibile nucleare*). **C. n.** dispersi sînt constituiţi din diferite materiale fisile şi fertile introduse într-o matrice de material nefisionabil, astfel încît să se obţină un amestec heterogen cu proprietăţi nucleare şi fizice superioare amestecului omogen. În acest combustibil, faza fisionabilă care este locul reacţiilor de fisiune şi unde se înregistrează iradierea cea mai intensă şi temperatura cea mai ridicată trebuie să aibă o formă chimică care să reziste pe o lungă perioadă solicitărilor termice şi mecanice şi în acelaşi timp să posede o porozitate mică şi o concentraţie cît mai mare de nuclee fisionabile pe unitatea de volum. Din acest motiv se utilizează combustibil îmbogăţit. Se disting trei tipuri de combustibili dispersi: 1) dispersie metalică compusă din: U, UAl_4, UZr_2, UBe_{13} în matrice metalică; 2) dispersie metalo-ceramică compusă din: UO_2, U_3O_3, UC, UN, U_3Si în matrice metalică; 3) dispersie carbo-ceramică compusă din faza fisionabilă: UO_2, $UO_2—ThO_2$, UC, $UC_2—ThC_2$, $UC_2—PuC_2$ în matrice de grafit sau BeO, Al_2O_3 sau SiO_2. Dispersia metalo-ceramică mai poartă şi denumirea de *cermet*.

Bibl.: Gălăţeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1976; Gălăţeanu, I., *Procese şi metode radiochimice în energia nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1981; Ursu, I., *Fizica şi tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1982.

COMBUSTIE v. ARDERE

COMBUSTIE ELECTROCHIMICĂ (sau combustie rece), reacţia dintre unele substanţe şi oxigen, efectuată pe cale electrochimică. De exemplu, reacţia de ardere a hidrogenului: $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O +$ căldură, se poate descompune în două reacţii de electrod, care au loc într-o pilă de combustie $H_2—O_2$:

$$2\,H_2 \rightarrow 4\,H^+ + 4\,e^- \quad \text{(anod)}$$

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O \quad \text{(catod)}$$

În reacţia de ardere căldura degajată poate fi convertită în lucru mecanic, cu un randament maxim exprimat de teorema lui Carnot. Restul căldurii de reacţie este degajat sub formă de căldură. În reacţia electrochimică, entalpia de reacţie ΔH nu este degajată; nu se eliberează molecule mai calde (sau fierbinţi) ci un flux de electroni, al căror travaliu maxim reprezintă ΔG; reacţia de combustie a avut loc cu

generarea de travaliu în principal, și nu de căldură (combustie rece). Deoarece ΔG nu reprezintă toată energia (ΔH) degajată în reacția de combustie, diferența $\Delta H - \Delta G = T\Delta S$, de obicei negativă, se regăsește sub formă de căldură disipată în mediul ambiant. Dar cum, de obicei, termenul entropic $T\Delta S$ este mic în comparație cu ΔG (de exemplu în reacția de combustie a hidrogenului, în condiții standard, $T\Delta S^\circ = -3{,}78$ kcal, iar $\Delta G = -54{,}02$ kcal), se justifică denumirea de combustie rece.

COMPLECȘI, combinații de ordin superior ce conțin, în cazul celor ionogeni, o sferă de coordinare (cation sau anion complex) și o sfera de ionizare, în care se află ionii simpli legați prin electrovalențe de prima. La c. de tip neelectrolit, întreaga moleculă aparține sferei de coordinare. Sfera de coordinare, delimitată prin paranteze patrate, cuprinde un atom sau un ion metalic central (generator de complex), în general încărcat pozitiv, înconjurat (coordinat) de un număr bine definit de molecule sau ioni (liganzi), în număr mai mare decît cel care corespunde valenței clasice sau stoechiometrice a generatorului de complex. Sarcina sferei de coordinare este dată de suma algebrică a sarcinilor electrice ale liganzilor și ale ionului metalic central. Pentru scrierea unui ion sau a unei entități complexe, în interiorul parantezelor patrate se trece mai întîi simbolul atomului (atomilor) centrali și apoi liganzii atomici în ordinea: H^-, O^{2-}, HO^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, SCN^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. Urmează liganzii neutri în ordinea H_2O, NH_3, CO, NO și apoi cei organici în ordinea alfabetică: en, py ș.a.

Denumirea liganzilor anionici anorganici sau organici se termină în *o*. De exemplu: hidroxo (OH^-), fluoro (F^-), cloro (Cl^-), ciano (CN^-), nitro (NO_2^-), nitrito (ONO^-) etc. Liganzilor organici derivați de la compuși prin pierdere de protoni, li se dă terminația *ato* și se trec în paranteze, indiferent dacă sînt substituiți sau nesubstituiți. De exemplu: (benzoato), (*p*-clorofenolato) etc. Denumirea liganzilor neutri și cationici, cu unele excepții, se face fără modificări. De exemplu: carbonil (CO), nitrozil (NO) etc. Apa și amoniacul ca liganzi neutri se denumesc *aqua*, respectiv *ammin*. Toți liganzii neutri se separă prin paranteze.

Denumirea ionilor complecși anionici. În formularea unui ion complex anionic, prima dată se citesc liganzii în ordinea alfabetică și apoi atomul central adăugînd la nume sufixul *-at*, indicînd totodată în paranteze, fie starea de oxidare a metalului prin numere romane, fie sarcina ionului complex prin numere arabe urmate de semnul (+) sau (−). De exemplu: $K_3[Fe(CN)_6]$ se citește hexacianoferat (III) de potasiu sau hexacianoferat (3−) de potasiu.

Denumirea ionilor complecși anionici se face asemănător, numai că înaintea numelui se adaugă prepoziția *de*, iar la numele atomului central, nu i se mai adaugă sufixul *-at*. De exemplu: $[Co(NH_3)_6]Cl$ se citește clorură de hexaamincobalt (III).

Denumirea c. *neutri* se face întocmai ca în cazul celor cationici cu mențiunea că nu se folosește prepoziția *de*. De exemplu: $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ se citește triamminitrinitrocobalt (III).

În cazul în care anionul și cationul sînt c. formularea se face, aplicînd regulile expuse pentru fiecare în parte. De exemplu: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ se citește: hexacianocromat (III) de hexaamminicobalt (III).

Denumirea c. *di- și polinucleari cu grupe punți* se face adăugînd înaintea denumirii grupei punți a literei grecești μ. De exemplu: $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]Cl_5$ se citește: clorura de μ-hidroxo-bis(pentaamminicrom) (III). V. *Complecși polinucleari Clasificare.*

Numărul c. cunoscuți și varietățile de clase structurale sînt atît de mari încît creează destule dificultăți în eforturile de clasificare și de sistematizare riguroasă. La aceasta se adaugă și faptul că uneori un anumit individ poate să aparțină simultan la mai multe clase de c. De exemplu, $Rh_6(CO)_{16}$ poate fi tratat în egală măsură la metalcarbonili, clusteri sau compuși cu legături metal-metal. Aceasta este în general și cazul c. micști și al celor poliatomici. Într-o primă aproximație, după numărul atomilor centrali, c. se clasifică în *mononucleari* și *polinucleari*. După criteriul sarcinii, se deosebesc c. *anionici*, $K_3[Co(CN)_6]$, c. *cationici*, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, și c. *neelectroliți*, $[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$. Alte clasificări se pot face după numărul de coordinare, sau după starea de oxidare a atomului central. După cum liganzii coordinați sînt de aceeași specie sau de specii diferite, se deosebesc c. omogeni, de exemplu $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ sau *eterogeni*, cum este cazul $[Co(NO_2)_3(NH_3)_4]$. În funcție de tipurile structurale mai importante, o clasificare acceptabilă cuprinde: c. clasici Werner-Miolati, c. metal-organici, metal-carbonilici, clusteri, chelați, criptați, izo- și heteropolicompuși, c. moleculari (aducți, clatrați). Cunoscuți la început mai ales printr-o modestă contribuție adusă în analiza chimică, c. au pătruns treptat în aproape toate ramurile chimiei teoretice și aplicative, deschizînd noi căi, unele imprevizibile de utilizare practică. Specialiștii sînt unanimi de părere, că în prezent nici un proces din mediul înconjurător, din regnul animal și vegetal, nu mai poate fi pe deplin înțeles fără acceptarea formării de c. Specii, cum sînt cele de tip metal-proteină, joacă roluri importante în procesele vitale biologice îndeplinind funcții de obținere, stocare și transport ale unor elemente necesare proceselor de oxidoreducere celulare. În ultima vreme o serie de c. au căpătat o importanță biochimică deosebită. Printre aceștia se numără ciano- c. de cobalt care au permis studiul vitaminei B_{12}, bazele Schiff în legătură cu problema legării reversibile a oxigenului, derivații cu hidrazone și tiosemicarbazone evidențiați prin acțiunea antitumorală și antibacteriană etc. Acest interes sporit față de compușii c. a condus în cele din urmă la apariția unei discipline noi, din cele mai actuale: bioanorganica. Implicațiile spectaculoase ale chimiei combinațiilor complexe se datoresc printre altele și prezenței, alături de c. wernerieni obișnuiți, a noi clase speciale din cele mai sofisticate, precum și unei game mai bogate de liganzi mai ales organici, care sînt practic inepuizabili și oferă neașteptate posibilități de realizare a unor performanțe de vîrf. Printre aceștia se numără tetraaminele liniare și ciclice, bis-bazele Schiff, ditiodiaminele, fosfinele, oximele și altele. În afara c. cu numere de coordinare clasice 6 și 4, au apărut numeroși compuși cu numere de coordinare considerate rare, cuprinse între 2 și 12. Totodată, s-au înmulțit c. în stări de oxidare neobișnuite: zero sau mici. De altfel în cazul unor elemente, anumite stări de oxidare ieșite din comun nu pot fi stabilizate și evidențiate, decît numai în cadrul compușilor c. Noile clase și-au găsit numeroase aplicații cu mare valoare practică. Astfel, odată cu descoperirea compușilor c. cu liganzi macrociclici a sporit substanțial interesul de utilizare a reacțiilor template în prezența ionilor metalici într-o mare gamă de sinteze din chimia organică, mai ales pe baza reacțiilor de condensare și adiție. Numeroși aducți cu fosfine, precum și compuși coordinativi cu hidrogen s-au dovedit excelenți catalizatori în procesele de hidrogenare, hidroformilare, hidroxilare, polimerizare și izomerizare a unor molecule organice atît în condiții omogene, cît și eterogene. A crescut rolul lor, mai ales al chelaților în analiza chimică calitativă și cantitativă, sau în calitate de indicatori, dezvoltîndu-se continuu metodele bazate pe folosirea reactivilor organici. Printre alte aplicații practice se menționează utilizarea lor în procese de transfer de electroni, ca schimbători de ioni, în galvanotehnică, la prepararea pigmenților, a oxizilor dubli, în industria lubrifianților, în vopsitorie, tăbăcărie etc. O mare aplicabilitate practică și-au găsit compușii c. în hidrometalurgie la extracția Au, Cu, Ag, Ni, Cl, Th, U, elemente platinice, precum și la separarea lantanoidelor, a actinoidelor și a izotopilor radioactivi din produsele de fisiune.

Corespunzător progreselor înregistrate de chimia coordinativă, nu este deloc exagerat, dacă se afirmă, că în viitorul nu prea îndepărtat, ea va sta la baza a numeroase procedee de sinteză

lină, neconvenționale, înlocuind și modificînd multe din procedeele clasice, mari consumatoare de energie, legate de existența unor instalații gigant, costisitoare, confecționate din cantități mari de metale și aliaje speciale.
Există studii încurajatoare, conform cărora prin utilizarea compușilor c., este posibilă inițierea unor căi noi, moderne, esențial deosebite de cele cunoscute în prezent, pentru separarea hidrogenului, oxigenului și azotului molecular din apă, respectiv aer, și de activare a acestora, în vederea obținerii amoniacului și îngrășămintelor derivate, a hidrogenului carburant și oxigenului combustibil.

Sin. *Compuși coordinativi, Combinații complexe.*

Bibl.: Brezeanu, M., Spacu, P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974; Mareu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984.

COMPLECȘI CICLICI ANORGANICI v. CICLURI ANORGANICE

COMPLECȘI CU TRANSFER DE SARCINĂ (complecși donor-receptor, complecși moleculari), substanțe formate prin interacțiunea a două specii (molecule, atomi, ioni), din care una funcționează în calitate de donor de electroni (D) iar cealaltă ca acceptor (A):

$$D + A \leftrightarrows (D, A) \leftrightarrow (D^+ - A^-)$$

c. cu t. de s.

Legătura în **c. cu t. de s.** este alcătuită în principal din forțe de dispersie, interacțiuni dipol-dipol și numai în mică măsură dintr-o componentă covalentă slabă cauzată de transferul efectiv al unui electron de la donor la acceptor. Din acest motiv, denumirea de **c. cu t. de s.** este criticată, fiind considerată semantic mai potrivită denumirea de „complecși care prezintă absorbții electronice datorate transferului de sarcină". O astfel de exprimare greoaie nu a dobîndit răspîndire. În schimb este folosită adesea denumirea de complecși donor-acceptor propusă de Mullikan.

Istoric. Observațiile experimentale privind formarea unor compuși care nu țin seama de regulile normale de valență sînt foarte vechi. O primă compilare a acestor date a fost făcută de Pfeiffer (1927), care a interpretat formarea legăturilor prin „valențe reziduale". O concepție total diferită a fost adusă de Weiss (1941), care considera că legătura este, în esență, de tip ionic. Această ipoteză explică bine multe din proprietățile complecșilor, nu însă și conductibilitatea scăzută și dipolmomentele mici. O observație importantă a fost făcută de Benesi și Hildebrand (1949), care au dovedit existența la complecși a unor absorbții electronice noi, diferite de cele ale componentelor. Observația a fost interpretată, după unele ezitări, de Mullikan, în sensul existenței unui complex intermolecular, abordat teoretic prin metoda legăturilor de valență. Această tratare a reușit să explice multe din observațiile experimentale și a constituit un impuls puternic pentru cercetările efectuate după 1952.

Componente și interacțiune. Nevoia de a numi componentele din care se formează **c. cu t. de s.** prin „donori de electroni" și „acceptori de electroni" și nu pur și simplu baze și acizi Lewis" provine din faptul că acestea din urmă sînt definite în concepția transferului unor perechi de electroni, ceea ce ar fi prea restrictiv în cazul **c. cu t. de s.** O clasificare utilă a donorilor și acceptorilor de electroni (Mullikan) prevede existența a două tipuri de specii numite *„inerevalente"* și *„sacrificiale"*. Donorii inerevalenți sînt specii care acționează prin electroni neparticipanți (amine, eteri, fosfine, alcooli, ioni iodură etc.); donorii sacrificiali utilizează electronii din orbitali de legătură σ (hidrocarburi, de exemplu ciclopropan) sau π (sisteme nesaturate, aromatice). Acceptorii inerevalenți sînt specii cu orbitali vacanți (ioni de argint, halogenuri de bor, aluminiu, staniu) și dau interacțiuni puternice cu donori, complecșii rezultați fiind adesea din domeniul **c. cu t. de s.** Acceptorii sacrificiali (la rîndul lor de tip σ sau π) utilizează orbitali de antilegătură. În categoria acceptorilor σ de acest tip intră halogenii și pseudohalogenii (iod, brom, cloroiod, clorcian etc.), iar dintre acceptorii π — care constituie categoria cea mai largă — menționăm sistemele nesaturate sau aromatice polisubstituite, cu grupe puternic atrăgătoare de electroni (tetracianoetilenă, 1,3,5-trinitrobenzen, acid picric, *m*-dinitrobenzen, *p*-benzochinonă, cloranil, tetracianochinodimetan, anhidridă ftalică, anhidridă tetracloroftalică, anhidridă piromelitică, hexacianobenzen etc.). **C. cu t. de s.** implică, de regulă, un raport stoechiometric simplu, întreg, între componente. Entalpia de formare este de ordinul a cîteva kcal/mol (sau chiar mai puțin). Vitezele de formare și de descompunere sînt foarte mari, intrînd în categoria proceselor aparent „instantanee" în raport cu tehnicile uzuale de urmărire a cineticii reacțiilor chimice. O caracteristică a formării **c. cu t. de s.** o constituie apariția unei absorbții electronice diferită de cele ale fiecăreia din componente (în unele cazuri astfel de benzi de absorbție se plasează în vizibil și **c. cu t. de s.** apar colorați chiar dacă componentele din care sînt constituiți sînt incolore). Tratarea teoretică a legăturii în **c. cu t. de s.** a fost făcută prin metode diferite: metoda legăturilor de valență, dezvoltată în principal de Mullikan (prima încercare reușită de descriere a interacțiunii donor-acceptor), pe baza căreia au putut fi interpretate benzile de absorbție datorate tranzițiilor electronice și s-a putut prevedea orientarea reciprocă a speciilor donor-acceptor, orientare confirmată de măsurătorile de difracție a razelor X; metoda orbitalilor moleculari (Dewar) și metoda electronului liber (Schüler și Breyers). În termenii metodei orbitalilor moleculari (în prezent tratarea cea mai răspîndită), se prevede în esență transferul unui electron din orbitalul ocupat superior (HOMO) al donorului, în orbitalul vacant inferior (LUMO) al acceptorului.

Spectre UV-Vizibil. După cum s-a arătat mai sus, una din modalitățile cele mai simple de punere în evidență a formării unui **c. cu t. de s.** o constituie apariția unor benzi caracteristice de absorbție în UV (vizibil). Totuși, în unele cazuri, evidențierea acestor benzi este îngreuiată de apropierea sau chiar de acoperirea de către benzile componentelor prezente în echilibru. O situație mai bună apare în cazul complecșilor formați din donori și acceptori puternici, la care poziția benzii datorate complexului este mult diferită de cea a componentelor. Numeroase lucrări au arătat că energia cea mai joasă a tranziției electronice în **c. cu t. de s.** (ν_{CST}) depinde de potențialul de ionizare al donorului (I_D) și afinitatea pentru electroni a acceptorului (E_A): s-a stabilit că există o dependență liniară de formare, $h\nu_{CTS} = aI_D + b$, și au fost obținuți experimental coeficienții a, b; deși există anumite imperfecțiuni în definirea afinității pentru electroni, în lipsa unui standard sigur, s-au putut face corelări între ν_{CTS} și potențialul de semiundă la reducere. Solventul poate afecta sensibil poziția benzii de absorbție. De exemplu, în cazul complexului ioduri-ion piridiniu, creșterea polarității solventului determină un efect hipsocrom care decurge din următoarele: în starea fundamentală complexul posedă un dipol important perpendicular pe nucleul piridinic și care implică o solvatare corespunzătoare; în stare excitată orientarea dipolului se schimbă fără o orientare structurală (principiul Franck-Condon) și deci solvatarea nu mai stabilizează sistemul (de aici un surplus în energia tranziției cu atît mai mare cu cît polaritatea solventului este mai mare). Există și posibilitatea înregistrării spectrelor de absorbție în faza solidă, pe monocristal, ceea ce prezintă avantajul de a lucra pe substanță unitară, dar și dezavantajul unor tehnici mai complicate și a unor eventuale efecte de anizotropie. Spectrele de absorbție în UV-Viz pot aduce dovezi privind existența unor interacțiuni donor-acceptor

intramolecular în condiții structurale și sterice favorabile, ca în exemplele prezentate în tabelele 1 și 2.

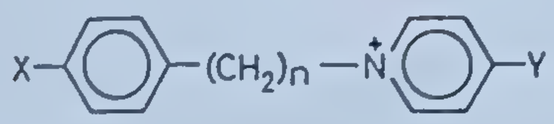
Tabelul 1

Absorbții în UV pentru compușii cu structura :

X	λmax nm	Σmax l·mol⁻¹·cm⁻¹
CH_2	324	1620
$(CH_2)_2$	313	1330
$(CH_2)_3$	310	1480
	312	2 420
	308	2 470

Tabelul 2

Absorbții în UV pentru compușii cu structura :



X	Y	n	λ_{max} nm	Σ_{max} $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
H	CN	1	294	945
		2	296	1575
		3	296	570
		4	293	200
OCH_3	CN	1	295	478
		2	297	823
		3	298	738
		4	293	280

Spectre IR. În cazul complecșilor în care există o slabă interacțiune donor-acceptor, spectrul IR diferă foarte puțin de cel rezultat din suma componentelor. În consecință, spectrele IR constituie un criteriu de deosebire între interacțiunile slabe și cele puternice (transfer de electroni). În cazul din urmă se pot obține informații privind structura, simetria și stabilitatea complecșilor. Astfel, de exemplu, din faptul că în complexul benzen-clor vibrația de întindere Cl—Cl este activă, în IR rezultă o așezare nesimetrică a celor doi atomi în raport cu molecula de benzen (de exemplu o poziție în lungul axei C_6). Totuși astfel de deducții de configurație trebuie privite cu precauție, ca urmare a posibilității ca structura complexului să fie una de tip macromolecular. În cazul sistemului tetracianoetilenă-hexametilbenzen se observă diferențe importante în spectrele IR, în funcție de raportul componentelor (1 : 1 sau 2 : 1), ca urmare a structurilor diferite, complexul 2 : 1 conținînd secvența... D—A—D ... D—A—D... D—A—D. Banda caracteristică vibrației legăturii D—A (ν_{D-A}) este interesantă deoarece ilustrează diferențele de stabilitate, așa cum se vede pentru complecșii amine-iod prezentat în tabelul 3.

Spectre RMN. Ținînd seama de faptul că un c. cu t. de s. se află, de regulă, în echilibru cu componentele din care este format, deplasarea chimică pentru un anumit nucleu este dată de expresia $\delta = P_I\delta_I + P_{II}\delta_{II}$, în care δ_I, δ_{II} sînt

Tabelul 3

Vibrații de întindere ν_{D-A} ale unor complecși amine-iod

Amina α din complexul amină-iod	Stare	ν_{D-A} cm^{-1}
Trimetilamină	Solid	145
Piridină	Solvent ciclohexan	94
4-Metilpiridină	Solvent ciclohexan	88
2,6-Dimetilpiridină	Solvent ciclohexan	74,5
3-Clorpiridină	Solvent ciclohexan	73
3-Brompiridină	Solvent ciclohexan	65

deplasările chimice ale nucleului în molecula de donor liberă și complexată, iar P_I, P_{II} sînt populațiile relative ale celor două tipuri de specii. Observarea unei deplasări chimice diferită de cea a componentelor poate constitui așadar un indiciu de formare a unui c. cu t. de s., dar nu o dovadă univocă, deoarece și alte interacțiuni (ca cele de tip dipol-dipol indus sau legături de hidrogen) pot da efecte similare. Pentru a ilustra mărimea diferențelor de deplasare chimică cauzate de complexare, în tabelele 4 și 5 sînt selecționate cîteva valori pentru nucleele ^1H și ^{19}F.

Tabelul 4

Diferențe de deplasare chimică în complex față de componenta necomplexată pentru ^1H, Δ_{D-A}, în CCl_4, la 33,5°C și 60,004 MHz

Donor (D)	Acceptor (A)	Nucleu	Δ_{D-A} Hz
Benzen	1,3,5-Trinitrobenzen	$H_{2,4,6}$ în A	75
p-Xilen	1,3,5-Trinitrobenzen	$H_{2,4,6}$ în A	68
Mesitilen	1,3,5-Trinitrobenzen	$H_{2,4,6}$ în A	61
Hexametilbenzen	1,3,5-Trinitrobenzen	$H_{2,4,6}$ în A	65
Hexametilbenzen	1,4-Dinitrobenzen	$H_{2,3,5,6}$ în A	91

Tabelul 5

Diferențe de deplasare chimică în complex față de componenta necomplexată pentru ^{19}F, Δ_{D-A}, în CCl_4, la 33,5°C și 56, 462 MHz

Donor (D)	Acceptor (A)	Δ_{D-A} Hz
Benzen	Fluoranil	99
Toluen	Fluoranil	127
p-Xilen	Fluoranil	161
Mesitilen	Fluoranil	172
Hexametilbenzen	Fluoranil	261
Toluen	Dinitril-2,3,5,6-tetrafluoroftalic	82

În cazuri mai rare este posibil ca alura spectrului RMN al c. cu t. de s. să fie diferită de cea descrisă : pentru complecși cu interacțiuni puternice, de ordinul de mărime al legăturilor covalente, procesul de formare și de disociere a acestora poate fi lent, comparabil cu scara de timp a rezonanței magnetice nucleare și în acest caz apare un semnal larg; dacă procesul este încă mai lent, apar semnele distincte.

Spectre de difracție a razelor X. Există numeroase rezultate experimentale furnizate de măsurători cristalografice care însă trebuiesc utilizate cu prudență la atribuirea structurii

în soluții, ținînd seama de diferențele ce ar putea exista în cele două faze. Pentru a ilustra informațiile privind structura și simetria **c. cu t. de s.** obținute prin această metodă, sînt prezentate mai jos rezultatele măsurătorilor cristalografice pentru complecșii benzenului cu brom și clor. Moleculele de benzen și halogen sînt așezate alternativ în lanțuri infinite; planele moleculelor de benzen sînt paralele, moleculele de halogen sînt orientate în lungul axelor C_6 ale nucleelor benzenice; nu se observă o lungire a legăturilor între atomii de halogen; distanțele între nucleele aromatice și atomii de halogen (3,36 Å la complexul cu brom și 3,28 Å la cel cu clor) sînt mai scăzute decît distanțele van der Waals (3,65 Å și respectiv 3,50 Å). Această ultimă observație constituie o dovadă (și o măsură) a interacțiunii componentelor în **c. cu t. de s.** În tabelul 6 sînt prezentate alte cîteva valori ale distanțelor donor-acceptor.

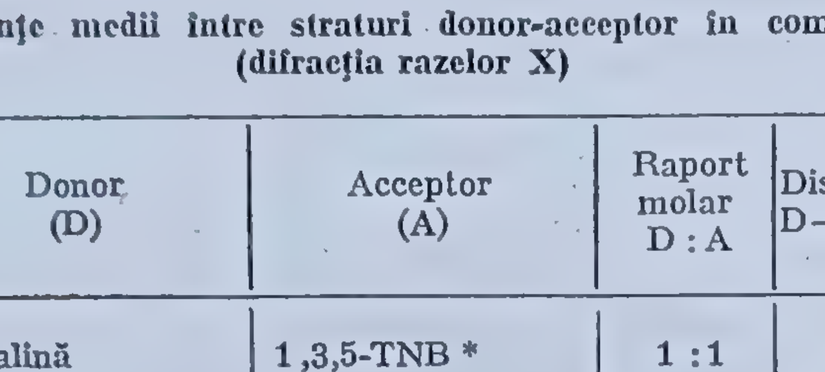
Tabelul 6

Distanțe medii între straturi donor-acceptor în complecși (difracția razelor X)

Donor (D)	Acceptor (A)	Raport molar D : A	Distanța D—A ; Å
Naftalină	1,3,5-TNB *	1 : 1	3,35
Antracen	1,3,5-TNB	1 : 1	3,28
N,N,N',N'-TMFD **	Bromanil	1 : 1	3,31
Perilen	Fluoranil	1 : 1	3,23
p-Clorofenol	Benzochinonă	2 : 1	3,20
p-Clorofenol	Benzochinonă	1 : 1	3,31
Naftalină	Tetracianoetilenă	1 : 1	3,30

* TNB — Trinitrobenzen ; ** TMDF — Tetrametilfenilendiamină

Numeroase rezultate furnizate de difracția razelor X — din care cele pentru complecșii perilen-fluoranil (a), naftalină-tetracianoetilenă (b) și perilen-tetracianoetilenă (c) sînt ilustrate mai jos — arată tendința de formare a unor complecși nesimetrici, în sensul prevăzut de teorie (tendința interpătrunderii maxime):



a b c

Echilibrul de formare a complexului. Determinarea constantei echilibrului de formare a **c. cu t. de s.** se bazează pe măsurarea unei proprietăți a acestuia la o serie de valori ale concentrațiilor componentelor. O astfel de proprietate, frecvent utilizată, este absorbanța A în UV-Viz. Dacă se notează cu $[A]_0$, $[D]_0$ concentrațiile totale (complexat și necomplexat) ale acceptorului și donorului, experimental alese astfel încît $[D]_0 \gg [A]_0$, cu $\varepsilon^{\lambda}_{DA}$ coeficientul de extincție al absorbției și cu K_{DA} constanta de formare a **c. cu t. de s.**, se deduce:

$$\frac{[A]_0}{A} = \frac{1}{K_{DA}\varepsilon^{\lambda}_{DA}} \times \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\varepsilon^{\lambda}_{DA}}$$

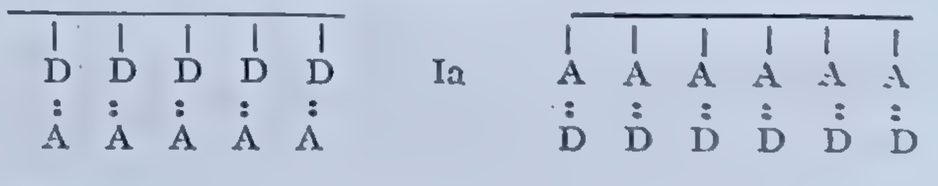
Această ecuație (Benesi-Hildebrand) arată că reprezentarea valorilor $[A]_0/A$ pentru o serie de soluții la care $[D]_0 \gg [A]_0$ este o dreaptă din a cărei ordonată la origine se deduce $\varepsilon^{\lambda}_{DA}$, iar din pantă valoarea constantei echilibrului de formare a **c. cu t. de s.**, K_{DA}. Există variante ale acestei metode aplicabile prin extrapolare pentru soluții diluate (Scott) sau pentru cazul în care benzile de absorbție ale acceptorului și complexului se suprapun (Ketelaar). În locul absorbției în UV pot fi folosite alte proprietăți ale **c. cu t. de s.**: spectre IR, RMN, măsurători cinetice. Examinînd valorile constantelor echilibrelor de formare a **c. cu t. de s.** rezultă că principalii factori de care acestea depind sînt natura componentelor, a solventului, temperatura și presiunea. Natura donorului și acceptorului constituie factorul determinant. Astfel, de exemplu pentru *n*-donori și σ-acceptori (ca în sisteme alcătuite din amine și halogeni), valorile K_{D-A} sînt de ordinul 10^2—10^4 $l \cdot mol^{-1}$. Oxigenul (din eteri) și azotul (din amide) sînt donori mai slabi decît sulful (din tioeteri). π-Donorii dau complecși mult mai puțin stabili (K_{DA}mic) decît *n*-donorii. Există corelări interesante, ca de exemplu capacitatea de *n*-donor în complecșii benzamidelor substituite cu valorile σ-Hammett ale substituenților. Solventul joacă de asemenea un rol important în stabilirea **c. cu t. de s.** Pentru complecși rezultați din donori și acceptori neutri, cu cît puterea de ionizare a solventului este mai scăzută cu atît mai mare este valoarea K_{DA} (deci secvența de stabilitate pentru o serie de solvenți este: parafine > CCl_4 > CS_2 > $CHCl_3$ > CH_2Cl_2). Creșterea temperaturii determină scăderea constantei K_{DA}, creșterea presiunii favorizează procesele de asociere.

Bibl.: Person, W. B., Mullikan R. S., *Molecular Complexes*, Wiley, New York, 1969; Foster R., *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, New York, 1969.

COMPLECȘI CU TRANSFER DE SARCINĂ MACROMOLECULARI (ÎN CHIMIA POLIMERILOR ȘI ÎN REACȚIILE DE POLIMERIZARE) complecși cu transfer de sarcină în care cel puțin un component este de natură macromoleculară.

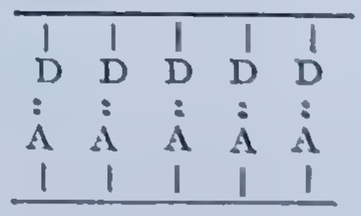
Clasificare

1) Polimer donor (sau acceptor)/acceptor (sau donor) micromolecular (tip Ia și Ib):



Ia Ib

2) Polimer donor/polimer acceptor (tip II):



3) Copolimer (donor/acceptor) (tip III):

C. cu t. de s. m. de tip I și II sînt de natură intermoleculară, iar cei de tip III, intramoleculară. Complecșii de tip I se sintetizează relativ ușor, prin amestecarea soluției unui polimer donor (sau acceptor) cu a unui acceptor (sau donor) micromolecular. Chiar și în această grupă, **c. cu t. de s. m.** de tip Ia ocupă ponderea cea mai mare, **c. cu t. de s. m.** de tip Ib fiind studiați doar în cîteva lucrări. Au fost studiați **c. cu t. de s. m.** ai polimerilor vinilici cu substituenți aromatici: fenil, naftil, antril, carbazil, fenotiazinil, piridil etc., cu halogeni, chinone, nitroderivați, alchene acceptoare etc.; de asemenea **c. cu t. de s. m.** ai poli-2,4-dinitrostirenului sau ai polimerilor de policondensare ce conțin grupe nitro- sau dinitroftalice, cu diferiți donori micromoleculari (hidrocarburi aromatice, amine).

Teoria, fundamentată de Mullikan, Briegleb și Foster pentru **c. cu t. de s.** micromoleculari poate fi foarte bine aplicată și la **c. cu t. de s. m.** De regulă, parametrii de bază ai formării complexului: constanta de formare (echilibru) (K_{CTS}), banda de transfer de sarcină (λ_{CTS}), entalpia și entropia de formare (ΔH, ΔS) au fost determinați și comparați cu ai **c. cu t. de s. m.** obținuți din modelele micromoleculare. În majoritatea cazurilor acești parametri prezintă valori mai mari ca ai **c. cu t. de s.** micromoleculari. Sînt doar cîteva cazuri citate în care situația este inversă. De asemenea, acești parametri depind de gradul de polimerizare, de concentrația și de distribuția grupelor complexante în macromoleculă, de tacticitatea polimerului. Diferențele între **c. cu t. de s.** micro- și macromoleculari sînt atribuite într-un cuvînt „efectelor polimere". Conductivitatea specifică a polimerilor crește foarte slab prin complexare, în unele cazuri chiar scade, în schimb fotoconductivitatea crește foarte mult (10^3—10^8 ori, comparativ cu componenții individuali). De asemenea, spectrul de fotoconductivitate își lărgește mult domeniul de sensibilitate, ajungînd în vizibil. Complexarea polimerilor vinil aromatici cu diferiți acceptori micromoleculari este o metodă folosită pentru sensibilizarea (chimică) a fotoconductivității, alături de sensibilizarea optică (folosind coloranți). **C. cu t. de s. m.** de tip II sînt complecși interpolimerici și pot fi obținuți prin amestecarea soluțiilor sau a topiturilor celor doi componenți. Formarea complexului se observă prin apariția unei culori și este însoțită de scăderea viscozității (comparativ cu media calculată), creșterea conductivității și fotoconductivității și a proprietăților mecanice. De cele mai multe ori **c. cu t. de s. m.** interpolimeric separă din soluție. Complexarea interpolimeră, prin forțe donor-acceptor este similară unei reticulări. Solubilizarea complexului poate avea loc la temperaturi ridicate, datorită decomplexării; la răcire complexul separă din nou. Întregul sistem se comportă ca o rețea termic reversibilă. **C. cu t. de s. m.** de tip III (intramoleculari) sînt copolimeri care conțin în aceeași macromoleculă atît grupe donoare, cît și acceptoare și pot fi obținuți prin:

— reacții polimer analoage (de exemplu nitrarea parțială a polimerilor vinilici aromatici);

— policondensarea unui monomer donor cu unul acceptor;

— copolimerizarea radicalică a unei perechi de monomeri donor/acceptor.

Caracterul intramolecular al interacțiilor cu transfer de sarcină se evidențiază prin dependența liniară a absorbției din banda de transfer de sarcină, în funcție de concentrație. Gradul de complexare intramoleculară depinde de distribuția secvențială, de configurația și de conformația copolimerului. Copolimerii sînt colorați, spre deosebire de homopolimeri, care sînt albi, și sînt solubili numai în solvenți polari și la cald. Complecșii prezentați mai sus sînt complecși „slabi". Între cei doi componenți are loc un transfer parțial de sarcină. Cînd transferul de sarcină este total se obțin complecși „tari", de tip săruri ion-radicalice (anion sau cation-radicalice). Sărurile anion-radicalice macromoleculare, sintetizate pentru prima dată în 1964, pot fi obținute prin reacția $Li^+(TCNQ)^-$, unde TCNQ este tetracianochinodimetan, un acceptor puternic, cu polimeri care au atomi de azot (polivinilpiridină, polivinilimidazol, polidimetilaminostiren etc. cuaternizați cu halogenuri alchilice sau dimetil sulfat). Din punct de vedere aplicativ, **c. cu t. de s. m.** „slabi" sînt fotoconductori organici. Sistemul polivinilcarbazol-trinitrofluorenonă (1/1) prezintă o fotoconductivitate comparabilă cu a fotoconductorilor anorganici (seleniu), avînd în plus proprietățile specifice polimerilor (prelucrabilitate ușoară, densitate mică, ieftin etc.), și se folosește în electrofotografie.

$$D + A \rightleftharpoons \underset{\text{C. cu t. de s. m. „slab"}}{(D^{\delta+} \ldots A^{\delta-})} \quad \text{sau} \quad \underset{\text{C. cu t. de s. m. „tare"}}{(D^{+\cdot} \ldots A^{-\cdot})}$$

C. cu t. de s. m. de tipul săruri ion-radicalice au conductivități mai mari, de ordinul $10^{-3}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$, făcînd parte din clasa semiconductorilor și conductorilor organici. Formează filme flexibile, rezistente mecanic, dezavantajul principal fiind stabilitatea în aer. Sistemul polivinilpiridină-iod este utilizat ca electrolit solid în baterii electrochimice. Progresele înregistrate în ultimii ani în domeniul **c. cu t. de s. m.** a dus la apariția unei noi clase de compuși, numită „metale organice" sau „metale sintetice", care deschid noi perspective pentru electronică, electrotehnică și energetică.

Rolul **c. cu t. de s. m.** *în reacțiile de polimerizare și copolimerizare*

În sinteza compușilor macromoleculari, **c. cu t. de s. m.** pot juca un rol dublu: a) pot iniția polimerizarea sau copolimerizarea în urma disocierii complexului în specii ionice sau radicalice, și b) pot participa în reacția de creștere a lanțului polimer.

a) *Inițierea polimerizării prin intermediul* **c. cu t. de s. m.** Prin excitarea termică sau fotochimică a **c. cu t. de s. m.** obținuți poate avea loc inițierea polimerizării sau a copolimerizării celor doi componenți. Deși mecanismul inițierii nu este încă elucidat, pot fi presupuse următoarele etape:

$(D.A)$ excitat termic sau fotochimic $\rightarrow (D \ldots A)^*$

$$(D \ldots A)^* \rightarrow DA + \Delta$$

$$\rightarrow D^{+\cdot} + A^{-\cdot}$$

$$\rightarrow D^+ - A^-$$

$$\rightarrow D^{\cdot} - A^{\cdot}$$

Deoarece prin descompunerea **c. cu t. de s. m.** și prin diferite procese de recombinare apar atît specii ionice, cît și radicalice, polimerizarea poate avea loc prin mecanism anionic, cationic sau radicalic, în funcție de natura monomerului și de condițiile de polimerizare folosite. Astfel, fotopolimerizarea acrilonitrilului este puternic accelerată de adiția izobutilvinileterului, cu care formează un **c. cu t. de s. m.** stabil la întuneric, dar care la iradiere disociază în specii ion-radicalice, inițiind polimerizarea radicalică a acrilonitrilului. Fotopolimerizarea cationică a vinilcarbazolului (VK) și a α-metilstirenului în CBr_4 a fost de asemenea studiată:

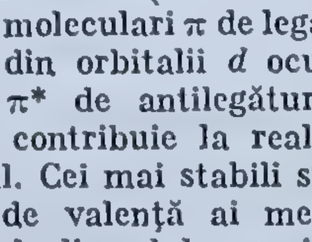
$$VK + CBr_4 \rightarrow (VK \cdot CBr_4)^* \rightarrow VK^{+\cdot} + CBr_3^{\cdot} + Br^-$$

Polimerizarea cationică (termică sau fotochimică) a VK inițiată prin intermediul **c. cu t. de s. m.** cu nitrobenzen, tetranitrometan, cloranil, tetracianoetilenă, TCNQ, benzochinonă, anhidridă maleică etc. a făcut obiectul a numeroase studii. De asemenea, polimerizarea derivaților acetilenici poate avea ca intermediar un **c. cu t. de s.** Astfel, dietilpropargilamina poate fi polimerizată prin metodele obișnuite. Acest monomer interacționează însă cu acceptori (tetracianoetilenă, trinitrobenzen) formînd **c. cu t. de s. m.** capabili de inițierea polimerizării spontane (la 40—60°C).

b) **c. cu t. de s. m.** *în copolimerizare.* În cazul copolimerizării unor perechi de monomeri electronodonori/electronoacceptori, cei doi monomeri formează un **c. cu t. de s. m.** care participă ca o entitate separată în copolimerizare. Din această cauză, modelul terminal nu mai descrie corect comportarea în copolimerizare a celor doi monomeri. Apare o neconcordanță între distribuția secvențială calculată și cea reală, sau viteza de copolimerizare este mai mare decît viteza de homopolimerizare. Pentru a descrie corect comportarea în copolimerizare a unei astfel de perechi monomere au fost elaborate alte modele care iau în considerare participarea **c. cu t. de s. m.** intermonomeric. Obținerea copolimerilor alternanți are în majoritatea cazurilor ca intermediar **c. cu t. de s. m.** intermonomeric. Copolimerizarea olefinelor, diolefinelor, vinileterilor etc. cu monomeri acceptori ca anhidrida maleică, SO_2 și clorură de viniliden sînt exemple cunoscute. Formarea în aceste cazuri a unui **c. cu t. de s. m.** a fost evidențiată prin spectroscopie de UV și RMN. Acidul acrilic, metacrilic și

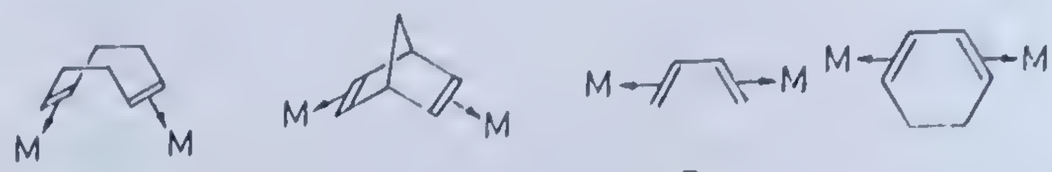
derivații lor sînt acceptori slabi pentru a da copolimeri alternanți cu olefine și diolefine, dar capacitatea lor acceptoare crește foarte mult prin complexare cu acizi Lewis. Rolul **c. cu t. de s. m.** intermonomeric în copolimerizare, în general, și în copolimerizare alternantă, în special poate fi pusă în evidență prin efectuarea copolimerizării în solvenți cu constante dielectrice diferite, stabilind astfel interacții mai puternice sau mai slabe între comonomeri. Viteze mari de copolimerizare se obțin la un raport echimolar al celor doi componenți. Solvenții polari la fel ca și temperaturile înalte defavorizează copolimerizarea alternantă, deoarece deplasează echilibrul de complexare spre monomerii liberi. Astfel, copolimerizarea anhidridei maleice cu fenantrenul conduce la copolimeri alternanți (în CCl_4, $CHCl_3$ sau benzen) sau nu are loc (în acetonă, THF, DMF). Copolimerizarea anhidridei maleice cu α-metilstiren conduce la un copolimer statistic la temperaturi de 100°C și la un copolimer alternant la temperaturi mai mici de 80°C.

COMPLECȘI π, combinații organometalice formate prin legături dative între un atom metalic și un ligand organic nesaturat (olefină, poliolefină) sau aromatic. Molecula organică nesaturată donează metalului (în orbitalii vacanți ai acestuia) electroni din orbitalii moleculari π de legătură (donare directă) și acceptă electroni din orbitalii *d* ocupați ai metalului în orbitalii moleculari π* de antilegătură. Electronii donați de ligandul organic contribuie la realizarea configurațiilor de gaz nobil la metal. Cei mai stabili sînt **c. π** în care suma electronilor proprii de valență ai metalului împreună cu electronii primiți de la ligandul organic, realizează configurația gazului nobil următor. Moleculele nesaturate pot contribui cu doi, trei, patru, pînă la opt electroni π și sînt clasificate ca liganzi donori de 2 electroni (etena, alte monoolefine), 3 electroni (grupările alil și ciclopropenil), 4 electroni (butadiena, ciclobutadiena etc.), 5 electroni (grupa ciclopentadienil), 6 electroni (benzenul, cicloheptatriena, ciclooctatriena), 7 electroni (cationul tropiliu), opt electroni (ciclooctatetraena). Numărul de electroni π donați este indicat în denumirile **c. π** cu ajutorul prefixului *hapto* și în formule cu simbolul η. De exemplu: $\eta^5-C_5H_5$ penta*haptoc*iclopentadienil, η^6-hexa-*hapto*-benzen etc. Etena și alte monoolefine formează o legătură *dihapto* (cu doi atomi de carbon egal distanțați de atomul metalic) cu diverse metale tranziționale. Un exemplu clasic este complexul de platină $K[C_2H_4PtCl_3]$, cunoscut sub numele de „sarea lui Zeise". Molecula de etenă este perpendiculară pe planul legăturilor Pt—Cl și funcționează ca ligand monodentat, ocupînd o singură poziție coordinativă.

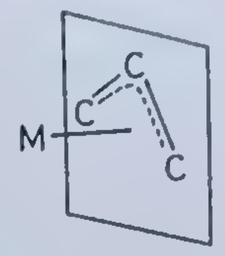


În cazul poliolefinelor cu legături duble izolate (neconjugate) fiecare legătură dublă C=C funcționează ca donor-acceptor independent. Sînt posibile două situații: a) două sau mai multe legături C=C se leagă de același atom metalic, în care caz olefina funcționează ca ligand bidentat (sau polidentat):

b) grupările C=C se leagă de atomi metalici diferiți, formînd o punte; chiar și diolefinele conjugate pot forma asemenea legături, prin întreruperea conjugării și participarea legăturilor duble C=C ca liganzi independenți, olefina funcționînd ca un ligand dublu monodentat. Asemenea **c. π** se formează cu 1,5-ciclooctadiena, norbornadiena, butadiena sau 1,3-ciclohexadiena:

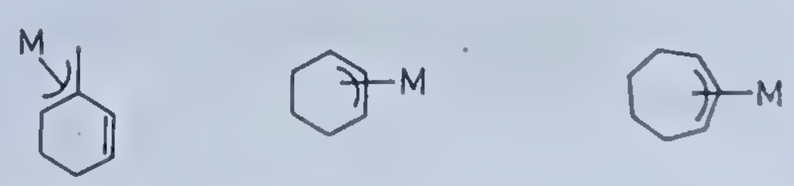


Gruparea alil, ca donor de 3 electroni, legată *trihaplo* (cu trei atomi de carbon egal distanțați de metal) $\eta^3-C_3H_5M$ se așază în așa fel încît atomul metalului este situat lateral față de planul celor trei atomi de carbon hibridizați sp^2:

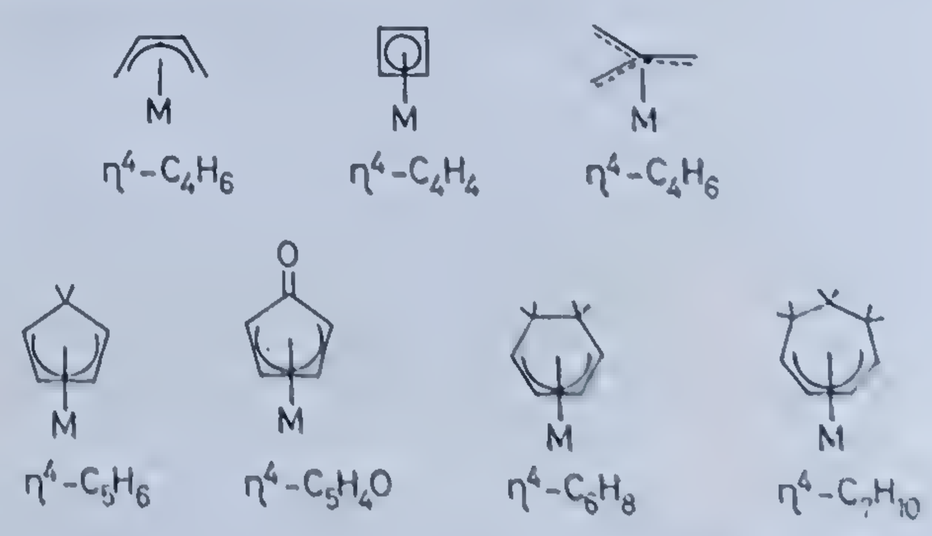


Exemple de complecși η^3-alilici sînt numeroase, dar prezintă interes **c. π** de tipul $M(\eta^3-C_3H_5)_2$ (M = Ni, Pd, Pt), $M(\eta^3-C_3H_5)_3$ (M = V, Cr, Fe, Co, Rh), sau $M(\eta^3-C_3H_5)_4$ (M = Zr, Nb, Ta, Mo, W) la care se adaugă numeroși complecși micști care conțin liganzi diferiți:

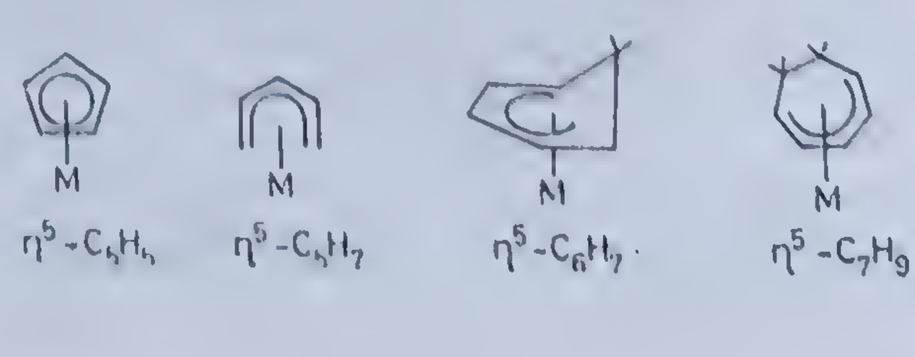
În unele cazuri metalul se leagă de fragmente η^3-alilice ale unor molecule organice nesaturate cu mai mulți atomi de carbon (gruparea benzil, ciclohexenil, cicloheptenil etc.):



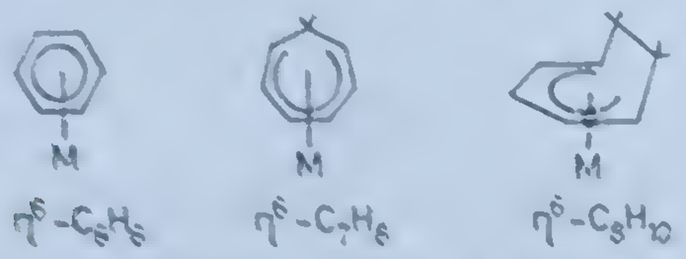
Donori de 4 electroni tipici sînt butadiena, ciclobutadiena, grupa trimetilenmetil, 1,3-ciclohexadiena, ciclopentadiena, ciclopentanona, 1,3-cicloheptadiena etc.:



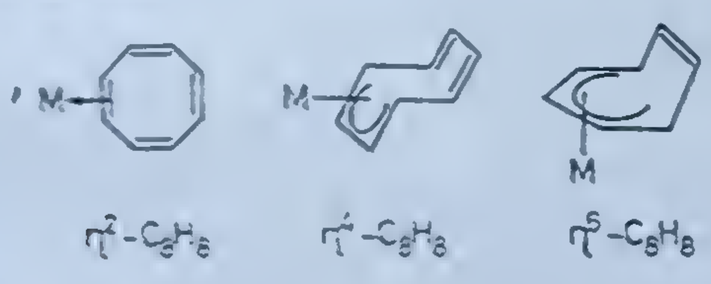
Liganzi donori de 5 electroni (legați *pentahaplo*) sînt grupările ciclopentadienil, pentadienil (neciclic), ciclohexadienil, ciclohoptadienil etc.:



Exemple tipice sînt metalocenele (v. și *Complecși sandwich*) și alte combinații η^5-ciclopentadienilice (v. *Ciclopentadienili metalici*). Benzenul, 1,3,5-cicloheptatriena sau 1,3,5-ciclooctatriena funcționează ca donori de 6 electroni (*hexahaplo*):



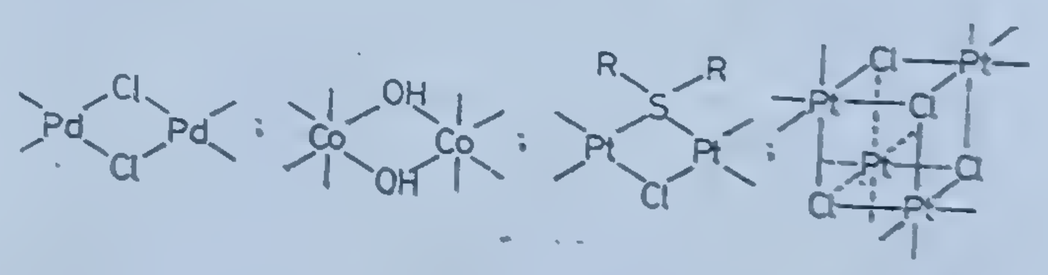
Cînd metalul tranzițional are nevoie de un număr mai mic de electroni π, poliolefina folosește numai fragmente ale moleculei pentru formarea legăturilor cu metalul. Astfel, cicloocta-tetraena, de exemplu, cu 8 electroni π, poate forma complecși ca ligand di-, tetra- sau hexa*haplo*, lăsînd libere un număr de legături duble C=C neimplicate în formarea legăturii dative cu metalul:



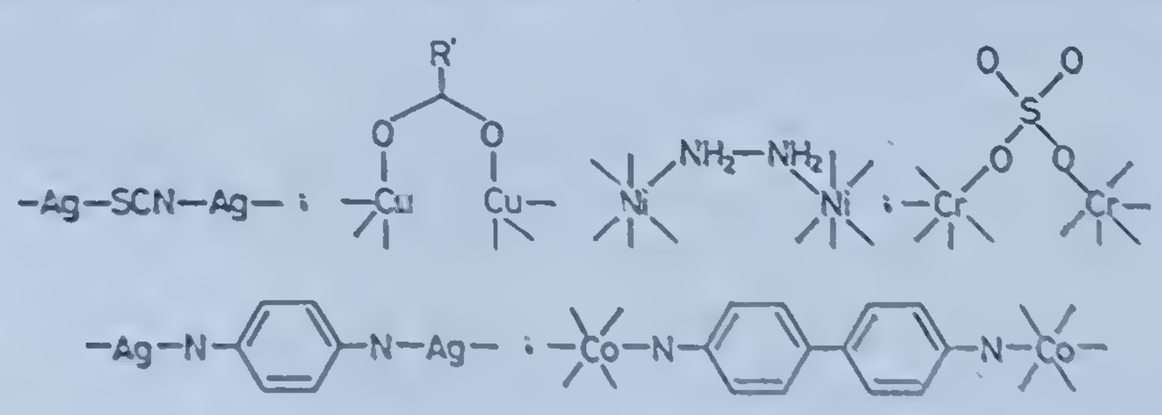
Exemplele citate demonstrează marea diversitate de c. π care se pot prepara combinînd liganzii donori de 2—8 electroni cu diferite metale tranziționale.
V. și *Ciclopentadienili metalici*; *Complecși sandwich*; *Compuși organometalici*.

Bibl.: Deganello, G., *Transition-Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, New York, 1979; Fischer, E. O., *Metal π-Complexes, Complexes with Di- and Oligo-olefinic Ligands*, Elsevier, Amsterdam, 1965; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974; Herberhold, M., *Metal π-Complexes. Complexes with Mono-Olefinic Ligands*, Elsevier, Amsterdam, 1974; Hoffmann, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.

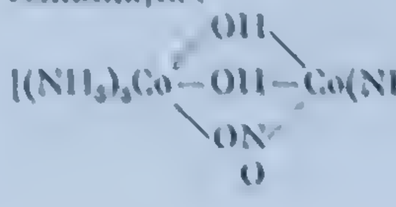
COMPLECȘI POLINUCLEARI, combinații coordinative caracterizate prin prezența a doi sau a mai mulți ioni metalici, identici sau diferiți, legați între ei direct sau prin intermediul unor atomi sau grupe de atomi care funcționează ca punte. Chimia c.p. care își are originile, fundamentate științific, încă în lucrările lui A. Werner, reprezintă unul din domeniile de mare actualitate ale chimiei anorganice, cu implicații în numeroase alte discipline (chimie fizică, chimie organică, fizica fenomenelor magnetice, fizica semiconductorilor etc.). Importanța c.p. constă și în faptul că mulți compuși simpli, oxizi, săruri, în general, halogenuri trebuie să fie considerați, cel puțin în stare solidă, ca specii polinucleare. De asemenea, mulți compuși considerați mononucleari sînt de fapt în stare solidă c.p., de exemplu $K_2[Cu(CN)_3]$ sau $Fe_4[Fe(CN)_6]$ etc. Funcție de modul în care se realizează legătura între ionii metalici se disting următoarele categorii de c.p.: c.p. în care ionii metalici sînt legați prin intermediul unor punți; c.p. în care drept liganzi funcționează compuși coordinativ mononucleari și c.p. care conțin legături directe metal-metal. În cadrul fiecăreia din categoriile menționate se disting mai multe tipuri de c.p. funcție de numărul ionilor metalici (di-, tri- și, în general, polinucleari), de natura lor (homo-, respectiv heteropolinucleari), de numărul punților (cu una, două, respectiv trei punți). Primii c.p. obținuți și caracterizați au fost cei cu punți aparținînd primei categorii. În momentul de față se cunosc numeroși c.p., fapt determinat atît de numărul relativ mare de grupări care pot funcționa ca punte și de numărul mare de ioni metalici care pot genera astfel de specii, cît și de diversitatea liganzilor prezenți în sfera de coordinare a acestora. Atomii care singuri sau în combinație cu alți atomi pot funcționa ca punte sînt: O, N, S, X, în ordinea frecvenței lor. Din prima categorie de liganzi, cu oxigen ca atom donor, pot fi menționate speciile: O^{2-}, OH^-, O_2^{2-}, O_2^-, H_2O ca și anioni cum sînt CH_3COO^-, $HCOO^-$, SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, iar din cea de a doua categorie sisteme ca: N_2, NH^{2-}, NH_2^-, NO_2^-. Punți realizate prin intermediul oxigenului și azotului se întîlnesc în mod frecvent în c.p. ai metalelor tranziționale din prima serie (ceea ce era, de altfel, de așteptat pe baza caracterului lor de clasă), în timp ce punți realizate prin intermediul sulfului apar în special în c.p. ai metalelor tranziționale din cea de a doua și a treia serie, fără să fie exclusă posibilitatea formării unor astfel de combinații pentru metalele tranziționale din prima serie. Sistemele menționate, care pot funcționa ca punți, reprezintă atît liganzi monodentați ai căror atomi donori pot ocupa simultan poziții de coordinare la doi ioni metalici, de exemplu:



cît și sisteme poliatomice, ioni sau molecule, care conțin două centre donoare, de exemplu: SCN^-, CN^-, NO_2^-, $RCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$, hidrazina, pirazina, benzidina, 4,4-dipiridil etc.:



Denumirea c.p. se face după aceleași reguli ca și pentru compușii mononucleari, adică se denumește mai întîi anionul, indiferent dacă acesta este simplu sau complex, și apoi cationul, deși la scrierea lor se procedează invers, cu precizarea că în aceste cazuri trebuie indicată gruparea din punte prin folosirea literei grecești μ înaintea denumirii grupării. De exemplu, combinația $[(NH_3)_5Cr\,OH\,Cr(NH_3)_5]Cl_5$ se denumește clorură de μ-hidroxo-bis [pentamin crom(III)], iar combinația:



se denumește clorură de

hexammin-di-μ-hidroxo-μ-nitrito(O, N)-dicobalt(III) (pentru ligandul NO_2^- s-au indicat în paranteză atomii donori). Dacă numărul ionilor metalici legați printr-o grupare în punte este mai mare decît doi, acest număr este indicat printr-un indice numeric în dreapta literei μ; de exemplu combinația $[Cr_3O(CH_3COO)_6]Cl$ se denumește clorură de hexa-μ-acetato(0,0')-μ_3-oxo-tricrom(III). Dintre e.p. cu o punte pot fi menționați: $[(NH_3)_5Co\ O_2\ Co(NH_3)_5]X_4$, separată ca prim produs la oxidarea soluțiilor apoase amoniacale ale sărurilor de cobalt (II) cu oxigenul din aer, $[(NH_3)_5M\ OH\ M(NH_3)_5]Cl_5$ (M(III) = Co, Cr), $[(NH_3)_5Co\ NH_2\ Co(NH_3)_5]X_5$. Dintre compușii în care drept punte funcționează grupări mai puțin obișnuite pot fi menționați: $[(NH_3)_5Ru\ N_2\ Ru(NH_3)_5]X_4$, $K_6[(CN)_5Co\ SO_2\ Co(NC)_5]$, $K_6[(CN)_5Co\ SnCl_2\ Co(NC)_5]$. În ultima perioadă s-au obținut e.p. conținînd drept punți grupările O_2^{2-} și O^{2-} de tipul $[Fe_2(dpy)_4O_2]^{4+}$, $[Fe_2\ phen_4O_2]^{4+}$, $[Fe(protoporfirin)]_2O$, considerați ca reprezentînd modele biologice. În categoria compușilor binucleari cu două punți se disting specii cu punți identice sau diferite, de exemplu: $[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]X_4$, respectiv $[(NH_3)_4Co(NH_2.L)Co(NH_3)_4]X_4$ (L = O_2^-, OH^-, Cl^-, NO_2^-, SO_4^{2-}). Combinația $[RhCl(O_2)(PPh_3)_2]_2$, obținută foarte recent, reprezintă prima specie binucleară cu două punți peroxo, care se obține prin oxigenarea combinației $[RhCl(PPh_3)_2]$. Dintre primele combinații binucleare cu trei punți pot fi menționate:

$$[(NH_3)_3Co\ \mu\ (OH, OH, OH)Co(NH_3)_3]X_3,$$

$$[(NH_3)_3Co\ \mu(OH, O_2, NH_2)Co(NH_3)_3]X_3$$

Un loc deosebit printre combinațiile de acest tip îl ocupă acetații bazici homo- și heterotrinucleari. Formulați de Werner ca $[M_3(RCOO)_6(OH)_2]X \cdot nH_2O$ (M(III) = Cr, Fe, V, Ru; R = CH_3, H, CCl_3, $CClH_2$; X = ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-), aceste combinații au fost reprezentate inițial printr-o structură liniară cu ionul metalic central într-o înconjurare octaedrică și cu cei periferici într-o înconjurare tetraedrică. Pe baza determinărilor structurale cu raze X efectuate asupra combinației $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl \cdot 8H_2O$ s-a ajuns la concluzia că aceasta trebuie formulată ca $[Cr_3O(CH_3COO)_6]Cl$, ceea ce presupune un aranjament triunghiular al ionilor crom(III) cu atomul de oxigen în centru, grupările carboxil funcționînd ca punți între ionii crom(III). În urma unor determinări (magnetice, spectrale etc.) detaliate, această formulare a fost generalizată și extinsă la alți acetați bazici trinucleari, ce pot fi reprezentați prin formula generală $[M_3O(RCOO)_6L_3]X \cdot nH_2O$, M(III) = Cr, Fe, Mn, Ru, Ir, Rh; L = py, H_2O, β-picoline, MeOH; R = CH_3, H, CH_2Cl, CCl_3; X = ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-, CH_2COO^-, $HCOO^-$. Ulterior au fost obținuți acetați bazici homo-trinucleari, în care metalul se găsește în stări de oxidare diferite de tipul:

$[M_2^{III}M^{II}O(RCO_2)_6L_3] \cdot nL$ (M = Fe, Mn, Co, Ru; L = H_2O, py; R = CH_3, CCl_3, $CHCl_2$), ca și de tipul $[M_2^{III}M^{IV}O(RCO_2)_6L_3]X_3$ (M = Ir; L = H_2O, py, CH_3COOH; X = CH_3COO^-, ClO_4^-). Combinațiile de acest ultim tip prezintă proprietăți redox deosebit de interesante. Din aceeași categorie fac parte un număr mare de specii heterotrinucleare conținînd două sau trei metale diferite și care pot fi încadrate în următoarele tipuri generale: $[M_2^{III}M^{II}O(CH_3COO)_6L_3]$ (M^{III} = Fe; M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; L = py; M^{III} = Cr; M^{II} = Mg, Fe, Co, Ni; L = py) și $[M^{III}M^{III}M^{II}O(CH_3COO)_6\ py_3]$ (M^{III} = Cr; M^{III} = Fe; M^{II} = Mn, Co, Ni). Acetații bazici heterotrinucleari, în care ionul metalic se găsește în stări de oxidare diferite, ca și cei de tip heterotrinucleari reprezintă, în prezent, cea mai mare clasă de compuși izostructurali, care oferă posibilități largi de studiu asupra interacțiilor care pot să apară între ionii metalici componenți.

Dintre compușii tetranucleari pot fi menționați:

$[Co\{\mu(OH, OH)Co(NH_3)_4\}_3]Cl_6$, obținută încă de A. Werner, ca și speciile $[M_4O(RCO_2)_6]$ (M^{II} = Be, Zn; R = CH_3; M^{II} = Co; R = $C(CH_3)_3$), în care cei patru atomi metalici sînt situați în vîrfurile unui tetraedru, în al cărui centru se găsește oxigenul. Un fragment Cu_4O, cu structură tetraedrică, a fost pus în evidență în speciile: $[Cu_4O\ Cl_6(DMF)_4]$, $[Cu_4O\ Br_6py_4]$, $[Cu_4OCl_6(2\text{-mepy})_4]II_2O$. În cea de a doua categorie de e.p. sînt cuprinse speciile în care drept liganzi funcționează compuși coordinativi mononucleari. Posibilitatea unor astfel de compuși de a funcționa ca liganzi este în general determinată de tendința unor atomi donori ai liganzilor lor (în special O și S) de a realiza un număr de coordinație mai mare. Această proprietate a fost stabilită pentru o serie de compuși coordinativi conținînd ca liganzi β-mercaptoamine, baze Schiff, și β-dicetone, coordinate prin carbon. Lucrările efectuate asupra capacității de coordinare a β-mercaptoetilaminei cu ioni ai metalelor tranziționale au condus la izolarea atît a unor compuși monomeri, bine definiți, de tipul $[ML_2]$(M = Ni, Pd, Co; L = $NH_2CH_2CH_2S^-$) și $[CoL_3]$, cît și la specii trinucleare cu punți sulf, de forma $[M'(ML_2)_2]^{2+}$, respectiv $[M'(CoL_3)_2]^{2+}$, în care combinațiile $[ML_2]$ și $[CoL_3]$ funcționează ca liganzi bidentați față de ionul metalic M(II). Formarea acestor combinații se poate explica pe baza proprietăților donoare ale atomilor de sulf coordinați ai celor două molecule ML_2. Diamagnetismul observat pentru combinațiile $[Pd(NiL_2)_2]^{2+}$, $[Ni(PdL_2)_2]^{2+}$, $[Ni(NiL_2)_2]^{2+}$ indică faptul că independent de locul pe care-l ocupă în structura ionului complex, ionul Ni^{2+} se găsește în mod invariabil într-o înconjurare plan-pătrată, ceea ce permite atribuirea structurii din fig. 1. Alți compuși coordinativi pentru care s-a stabilit

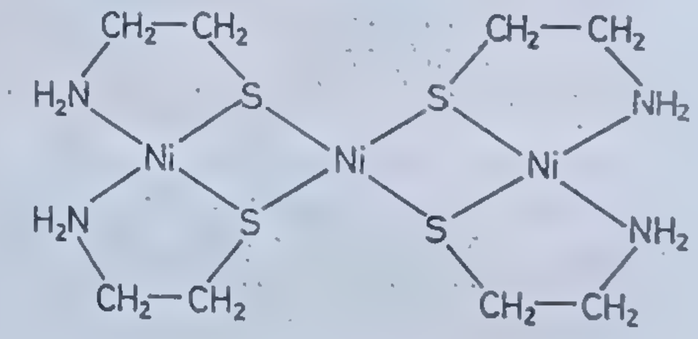
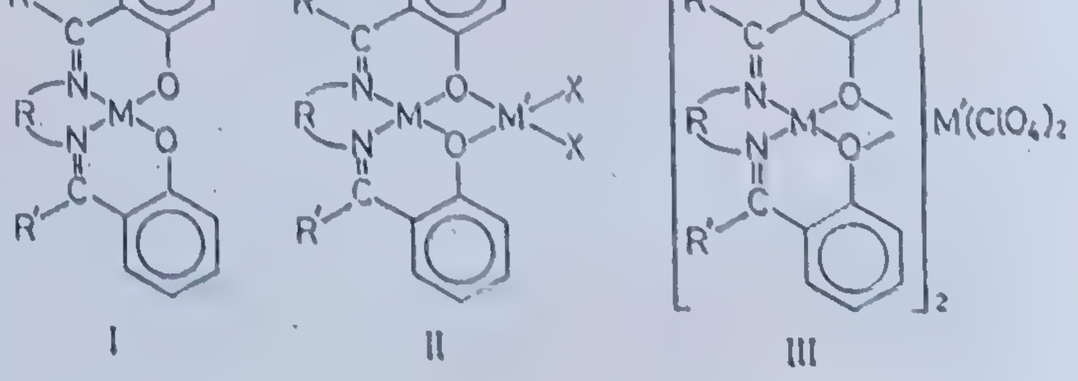


Fig. 1.

proprietatea de a funcționa ca liganzi sînt aceia care conțin baze Schiff. Prin cei doi atomi de oxigen situați în poziții *cis*, compușii coordinativi de tipul general reprezentat prin structura I (fig. 2) pot funcționa ca liganzi bidentați conducînd la specii bi-, respectiv trinucleare, cu formulele generale II și III. Formarea acestor combinații este atribuită tendinței oxigenului coordinat de a-și mări numărul de coordinare la trei. Deși se cunoaște o varietate relativ mare de astfel de combinații, cele mai studiate sînt acelea în care drept ion metalic în compusul „ligand", funcționează cuprul și nichelul, cel de-al doilea ion metalic putînd fi Cu, Ni, Co, Fe, Mn. Datele structurale referitoare la compușii binucleari conduc



I II III

Fig. 2.

la concluzia că, în timp ce ionul metalic al ligandului își menține stereochimia plană, ionul metalic situat în afara bazei Schiff se găsește într-o înconjurare tetraedrică sau pseudotetraedrică. Altă categorie de compuși coordinativ

care pot funcționa ca liganzi, în sensul celor menționate anterior, sînt cei care conțin β-dicetone coordinate la ionul metalic al combinației mononucleare prin carbonul central. Datorită faptului că, în condițiile unei orientări *cis*, atomii de oxigen necoordinați ai unei astfel de grupări sînt centre donoare potențiale, combinațiile respective pot funcționa ca liganzi bidentați față de alți ioni metalici. De aceea, în urma reacției ionilor complecși $[Pt(acac)_2X]^-$($X = Cl^-, Br^-$) și $[Pt(acac)_3]^-$ (în care unul, respectiv doi anioni acetilacetonați sînt coordinați prin carbon) au fost separate două serii de **c.p.**, și anume: $M[Pt(acac)_2X]_2$($M(II) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pd, VO, UO_2$) și $M[Pt(acac)_3]_2$($M(II) = Mn, Fe, Co, Cu, Cd, Pd$). Pe baza determinărilor efectuate asupra combinațiilor de tipurile menționate s-a stabilit coordinarea „ligandului" prin atomii de oxigen ai grupării acetilacetonă, legată la platină prin intermediul carbonului. Ultima categorie de **c.p.** cuprinde speciile în care se stabilesc legături directe metal-metal, simple sau multiple. Deși pînă nu de mult se considera puțin probabilă existența unor combinații complexe care să conțină legături metal-metal, cercetările efectuate în ultima perioadă au adus o serie de dovezi în sprijinul existenței unei astfel de legături într-o varietate relativ mare de combinații. Intensitatea interacțiunii directe dintre atomii metalici depinde de o serie de factori dintre care pot fi menționați: numărul electronilor de valență, starea de oxidare a metalului, extensia radială a orbitalilor *d*, constatîndu-se că, în general, formarea unei legături metal-metal este favorizată de stări de oxidare joase ale atomilor metalici. În funcție de numărul electronilor *d*, între atomii metalici se pot stabili legături simple sau multiple. Astfel, pentru configurația d^9, ordinul legăturii este unu (de exemplu, $[Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$), pentru configurația d^3, ordinul legăturii este trei, iar pentru cazul d^4 se cunosc compuși cu legături cvadruple M≣M, M = Cr, Mo, W). De exemplu, în compusul $K_2[Re_2X_8]$, ionul $[Re_2X_8]^{2-}$ conține o legătură cvadruplă Re≣Re, deosebit de puternică: $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Funcție de tipul legăturii metal-metal, **c.p.** pot fi clasificați în următoarele categorii: **c.p.** cu legături covalente metal-metal între atomi metalici identici sau diferiți și **c.p.** cu legături metal-metal de tip donor. Din categoria **c.p.** cu legături metal-metal între atomi identici pot fi menționați, în special, metal-carbonilii metalelor tranziționale, în care acestea se găsesc în stări de oxidare joase sau negative. De exemplu: $[M_2(CO)_{10}]$ (M = Mn, Tc, Re), $[M_3(CO)_{12}]$, (M = Fe, Ru, Os), $[M_2(CO)_8]$ (M = Co, Rh, Ir), $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$. În categoria **c.p.** cu legături metal-metal între atomi metalici diferiți pot fi cuprinse speciile în care legătura se stabilește între un metal tranzițional și un metal de tip p (grupa III A, respectiv IV A) sau între două metale tranziționale diferite. Dintre acestea pot fi menționate: $X_2GaCo(CO)_4$ (X = Cl, Br), (acac)Ga $[Co(CO)_4]_2$, $[R_2M'M(CO)_5]$ (M = Mn, Re; M' = Si, Ge, Sn, Pb), $[\pi\text{-}C_5H_5Fe(CO)_2]_2MX_2$(M = Sn; X = Cl, Br, I; M = Ge; X = I), care conțin legături metal-metal între un metal tranzițional și un metal de tip *p*. Dintre **c.p.** cu legături metal-metal între două metale tranziționale diferite pot fi menționate speciile: $Ph_3PAu-Co(CO)_4$, $(Ph_3PAu)_2-Fe(CO)_4$, $Ph_3PAu-Mn(CO)_5$, $LM-Mn(CO)_5$, $(LM)_2-Fe(CO)_4$, $LM-Co(CO)_4$(M = Cu, Ag; L = triarsină) $(CH_3As[o\text{-}(CH_3)_2\cdot As(C_6H_4)]_2)$, $(Ph_3P)_2(CO)Cl_2Ir-HgCl$, $W(CO)_3dpy(HgCl)_2$, $Fe(CO)_4(HgX)_2$ (X = Cl, Br, I). În combinațiile anterioare grupările Ph_3PAu, respectiv HgX, care funcționează ca liganzi, pot fi considerate ca pseudohalogeni. Din categoria combinațiilor cu legături metal-metal de tip donor se remarcă speciile în care drept liganzi funcționează anionii $SnCl_3^-$, respectiv $GeCl_3^-$, și anume: $(Ph_3PCH_3)_3[Pt(SnCl_3)_5]$, $[(Ph_3P)_2Pt(SnCl_3)_2]$,

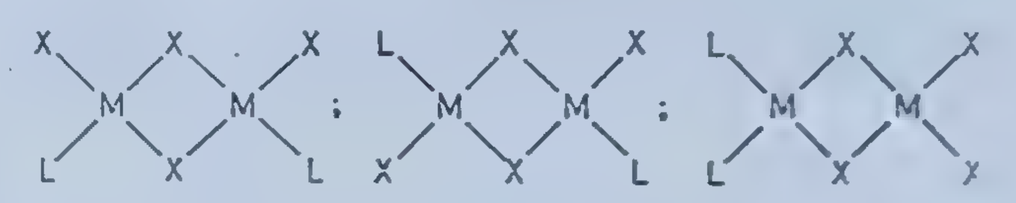
$(Ph_3PCH_3)_2[PtCl_2(SnCl_3)_2]$, $[(CH_3)_4N]_2[HPt(GeCl_3)_3]$,

$(Ph_4P)_2[Cl_2Pt(GeCl_3)_2]$, $(Ph_4P)_2[Cl_4Pt(GeCl_3)_2]$.

Proprietăți generale. O serie de proprietăți ale **c.p.**, în special proprietăți optice și magnetice, nu au putut fi explicate numai pe baza modelelor oferite de compușii coordinativi mononucleari. Datorită acestui fapt, studiul unor astfel de proprietăți contribuie cu date esențiale la lărgirea teoriei generale a legăturii chimice. Într-un **c.p.**, stereochimia ionilor metalici individuali păstrează, în general, particularitățile întîlnite la compușii mononucleari, cele mai frecvente numere de coordinare fiind 4, 6, 5, cărora le corespund stereochimiile tetraedrică plan-pătrată, octaedrică, piramidă pătrată și bipiramidă trigonală. În **c.p.** cu punți, unitățile monomere respective pun în comun un vîrf, o latură sau o față; cele trei posibilități pentru cazul unei hexacoordinări a fiecărui ion metalic sînt prezentate schematic în fig. 3.

Fig. 3.

Creșterea diversității liganzilor determină apariția izomeriei geometrice. Astfel, pentru compușii de forma generală di-μ-X-$[M_2L_2X_2]$ în care ionii metalici au configurația plan-pătrată sînt posibili următorii izomeri geometrici:



Astfel de izomeri geometrici au fost puși în evidență pentru combinația $[Pt_2(PPr_3)_2Cl_4]$. Pentru combinațiile de forma $[BA_4M-X-MA_4B]$ sînt posibile trei modificații izomeri geometrici, care diferă între ele prin poziția relativă a liganzilor B (fig. 4).

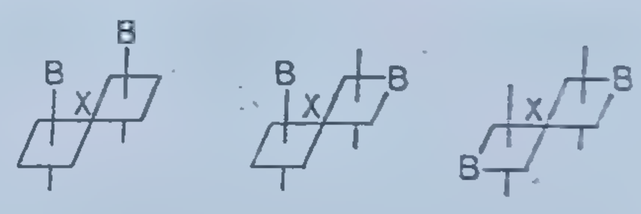


Fig. 4.

Unii **c.p.** îndeplinesc condițiile de asimetrie necesare manifestării activității optice. Compusul binuclear $[en_2Co(NH_2,OH)\cdot Coen_2]Br_4$ este un astfel de exemplu, care prezintă trei izomeri: o pereche de enantiomeri și o formă mezo (fig. 5)

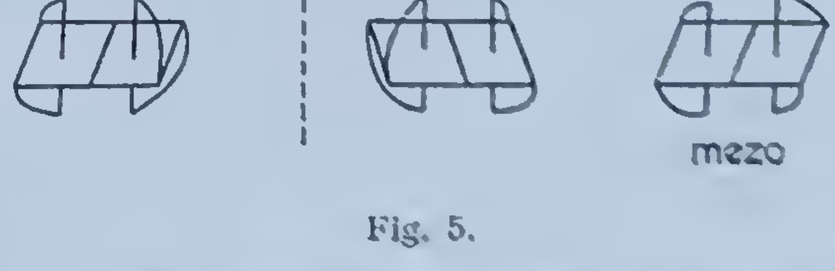


Fig. 5.

Un caz special de legătură metal-metal se întîlnește într-o serie de compuși cu structură polimeră, care conțin lanțuri formate din ioni tetracianо-platinat. Astfel de compuși prezintă proprietatea remarcabilă de a conduce curentul electric pe o singură direcție. Anizotropia observată pentru această proprietate se poate explica prin formarea lanțurilor liniare de atomi de platină, iar conductibilitatea electrică este atribuită unei structuri electronice de bandă, întocmai ca în metale. Pentru unii **c.p.**, spectrele electronice conțin benzi care se pot explica numai prin existența cromoforilor polinucleari. De exemplu în compușii binucleari, care conțin ioni metalici identici, în aceeași stare de oxidare apar benzi atribuite dublei excitări, ceea ce înseamnă că o pereche de ioni absoarbe într-o regiune spectrală, în care un singur ion nu absoarbe, iar energia implicată este de două ori mai mare decît energia necesară excitării unui singur ion. Dacă

într-un c.p. există ioni metalici identici în stări de oxidare diferite, în spectrul electronic apar benzi atribuite tranzițiilor de intervalență : M(I) → M(II) ; M(II) → M(III). Formarea legăturilor metal-metal conduce, de asemenea, la apariția unor benzi suplimentare în spectrul electronic, atribuite unor tranziții de tipul : $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\delta \rightarrow \delta^*$, funcție de ordinul legăturii metal-metal. C.p. prezintă proprietăți magnetice cu totul deosebite, în măsură să ofere informații utile pentru înțelegerea interacțiunii dintre ionii metalici. Din acest punct de vedere, c.p. pot fi grupați în următoarele categorii : c.p. diluați din punct de vedere magnetic, fără interacțiune între centrii paramagnetici individuali ; c.p. concentrați din punct de vedere magnetic, în care centrii metalici interacționează între ei, compușii respectivi având o comportare antiferosau feromagnetică. Cauzele acestei comportări pot fi : interacțiunea directă între ionii metalici, cu formarea legăturii metal-metal, ceea ce conduce la valori mai mici ale momentelor magnetice față de cele calculate prin însumarea contribuțiilor fiecărui ion metalic, sau interacțiunea de superschimb, prin intermediul punții. Mărimea acestei interacțiuni o constituie constanta de cuplare de schimb, $\bar{J}$. În condițiile în care $\bar{J} > 0$, c.p. prezintă o comportare feromagnetică, iar în cazul în care $\bar{J} < 0$ sînt favorizate stările antiferomagnetice. Primul compus pentru care s-a stabilit o comportare feromagnetică este trimerul acetilacetonatului de nichel (fig. 6). Majoritatea

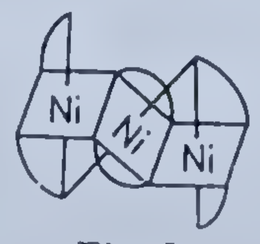


Fig. 6.

c.p. prezintă însă comportare antiferomagnetică, în care superschimbul se realizează, în general, prin intermediul grupării care funcționează ca punte X^- (Cl, Br), $-O-^-$ (−OH, $R-O^-$). Constanta de cuplare de schimb $\bar{J}$, depinde de o serie de factori, și anume : unghiul $M-L_{punte}-M$, mărimea acoperirii dintre orbitalii *d* și orbitalii atomului din punte, natura substituenților la atomii din punte. Modul în care operează ultimul din factorii menționați poate fi ilustrat de comportarea compușilor în care drept punte funcționează piridin-N-oxizi *para* substituiți (fig. 7). După cum indică și

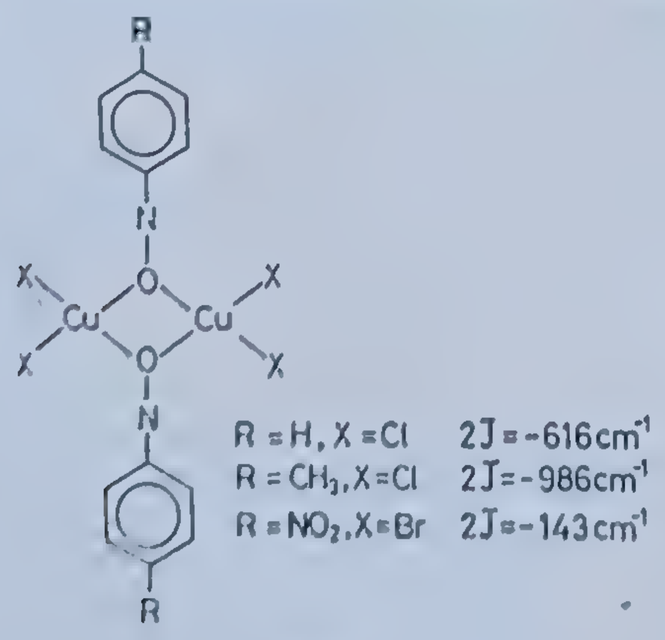
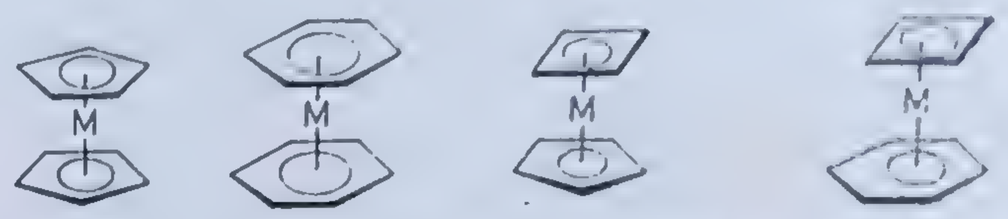


Fig. 7.

valoarea constantei de cuplare de schimb, compușii de tipul menționat prezintă o comportare antiferomagnetică.

COMPLECȘI SANDWICH, clase particulare de complecși π, formați din două molecule ciclice nesaturate cu structură plană, între care este cuprins un atom al unui metal (de obicei tranzițional), legat prin legături dative (v. *Complecși π* ; *Compuși organometalici*). Exemple tipice sînt metalocenii (v. *Ciclopentadienili metalici, Cobaltocen, Cromocen, Ferocen*) dibenzencromul și c.s. micști cu liganzi diferiți :



$M(\eta^5-C_5H_5)_2$ $M(\eta^6-C_6H_6)_2$ $M(\eta^4-C_4H_4)(\eta^5-C_5H_5)_2$ $M(\eta^4-C_4H_4)-(\eta^6-C_6H_6)$

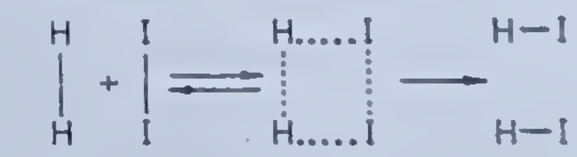
Există o mare diversitate de c.s., determinată de numărul mare de metale tranziționale care se pot combina cu diverse molecule organice nesaturate donoare.

Bibl. : Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974.

COMPLEX ACTIVAT (stare de tranziție), combinație moleculară critică reprezentînd din punct de vedere structural o interacțiune a reactanților, iar din punct de vedere energetic un maxim de energie potențială pe traseul de la reactanți la produși. Deosebirea esențială dintre moleculele ordinare și c.a. constă în faptul că primele reprezintă stări de energie minimă, ceea ce le conferă o existență definită, în timp ce un c.a., fiind un maxim de energie, constituie un moment în evoluția sistemului, fără durată de existență definită. Formarea unui c.a. ca punct de trecere între reactanți și produși poate fi formulată în general astfel :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \nu_n A_n \leftrightarrows M^* \rightarrow P$$

Ca exemplu menționăm reacția între hidrogen și iod, în care c.a. constituie o combinație cu structură ciclică, în care noile legături sînt în curs de formare, pe măsură ce vechile legături se rup. Din această stare de c.a. sistemul evoluează spontan înapoi, spre reactanți, sau spre produși :



Teoria c.a. (adesea numită și teoria stării de tranziție) a fost fundamentată de Eyring (1935), contribuții importante fiind aduse de Polanyi, London, Walter, Kinball și alții. În esență, rezultatele constau în următoarele : dacă se consideră reacția simplă între un atom A și o moleculă B—C, c.a. constituie o stare a sistemului, în care A s-a apropiat suficient de mult pentru a constitui o legătură parțială cu B, în timp ce legătura B—C este în curs de rupere :

$$\underbrace{A + B - C}_{R} \leftrightarrows A \ldots B \ldots C \rightarrow \underbrace{A - B + C}_{P}$$

c.a.

Calculul numeric cuantic (London) a arătat că situația energetică optimă corespunde unei conformații coliniare, în care reactantul A se apropie din partea opusă atomului C care se rupe. Au fost obținute apoi prin calcul valorile energiei potențiale ale sistemului pentru diferite situații ale trecerii de la reactanți la produși, caracterizate prin valorile distanțelor A—B și B—C. Pentru reprezentarea energiei sistemului în funcție de cele două distanțe este necesară o diagramă tridimensională. Reprezentînd în abscisă și ordonată distanțele B—C și, respectiv A—B și pe verticală energia sub forma unor curbe de energie potențială egală, se obține o diagramă similară hărților topografice cu curbe de nivel (fig. 1). În limbaj topografic se poate spune că diagrama obținută conține două văi (reactanți și produși) separate printr-o „trecătoare montană" cu o anumită culme. Aceasta este

calea de minimă energie între sistemul reactanților și al produșilor. Ea trece printr-un vîrf de energie (culmea treceatorii) care corespunde c.a. (sau stare de tranziție). Operînd

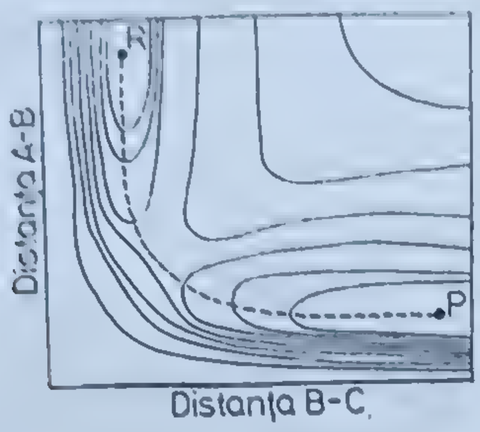


Fig. 1. Profilele de energie ale sistemului de reacție
$A + B - C \rightarrow A - B + C$

o secțiune verticală în lungul acestui traseu (coordonata de reacție) și reprezentînd în ordonată variația entalpiei libere se obține diagrama reprezentată în figura 2.

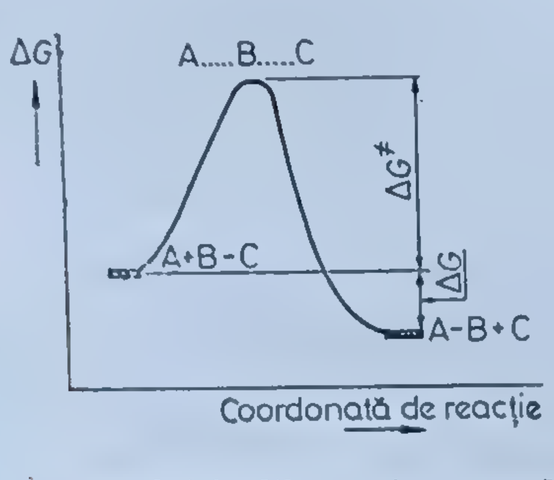


Fig. 2. Variația entalpiei libere în cursul unei reacții
$A + B - C \rightarrow A - B + C$

Dacă se asimilează c.a. cu o moleculă aflată în echilibru cu reactanții și se aplică relațiile termodinamice rezultă :

$$K^{\neq} = e^{-\Delta G^{\neq}/RT}$$

în care $K^{\neq}$ este constanta echilibrului de formare a c.a., iar $\Delta G^{\neq}$ — entalpia liberă de activare. Pe de altă parte, pe baze statistice și mecanic cuantice, se deduce că viteza specifică de reacție k este corelată cu mărimea $K^{\neq}$ prin expresia :

$$k = \frac{kT}{h} K^{\neq}$$

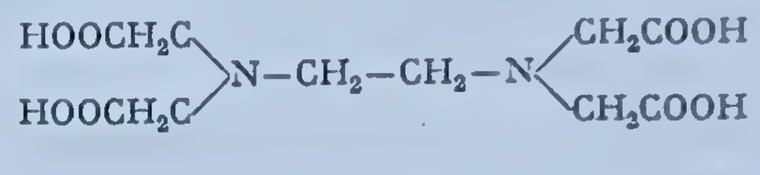
în care k este constanta lui Boltzmann, iar h — constanta lui Planck. Din reacțiile de mai sus, combinate cu expresia entalpiei libere, funcție de entalpia și entropia de reacție ($\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$) se obține :

$$k = \frac{kT}{h} e^{(T\Delta S^{\neq} - \Delta H^{\neq})/RT}$$

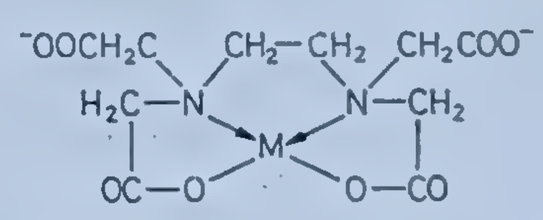
$$= \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT}$$

Mărimile $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ reprezentînd entalpia și entropia de activare pot fi calculate din parametrii Arrhenius (A și ΔE) deduși experimental. Reprezentarea structurală a c.a. comportă dificultăți, implicînd scheme de legătură (legături parțiale) diferite de cele uzuale în formule chimice. Aceeași dificultate apare în evaluarea calitativă a energiilor asociate cu acest tip de legături în c.a. Din aceste motive este interesant să se reprezinte structura și energia c.a. prin comparare cu molecule obișnuite (reactanți, produși). O regulă utilă în acest sens stabilește că, în reacțiile cu entalpie liberă de activare mică, c.a. se formează timpuriu și are o structură asemănătoare cu reactanții (*stare de tranziție timpurie*); în reacții cu entalpie liberă de formare mare, c.a. se formează tîrziu și are o structură asemănătoare cu produșii (*stare de tranziție tîrzie*).

COMPLEXONI, clasă de reactivi organici folosiți ca agenți complexanți (liganzi) ai unui număr mare de cationi ai metalelor. Conțin în moleculă mai multe grupări aminice și carboxilice, avînd astfel posibilitatea de a se lega prin mai multe legături de cationii pe care îi complexează. Ca urmare a acestui fapt, complecșii pe care îi formează sînt stabili și au un raport de combinare cation/ligand mic, de obicei 1 : 1. Complecșii formați de **c.** cu cationii metalelor sînt denumiți *complexonați*. Cel mai folosit dintre **c.** este acidul etilendiamino-tetraacetic (EDTA), numit și **c.** *II* :



Datorită solubilității sale reduse în apă, se utilizează mai mult ca sare disodică, sub numele de **c.** *III*. Complexonații metalelor bivalente au structură chelatică :



Simbolizînd c. III prin H_2Y^{2-}, complexonații săi se formează pe seama echilibrului :

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} + 2\,HOH \leftrightarrows MY^{(n-4)-} + 2\,H_3O^+ \quad (1)$$

Constantele de stabilitate ale complexonaților au în general valori mari (v. *Constantă de stabilitate*). Asemănător acidului etilendiamino-tetraacetic se comportă și alți compuși organici, ca de exemplu : acidul nitrilotriacetic (NTA); triaminotrietilamina (TATE) și alții. Datorită stabilității lor foarte mari, complexonații sînt foarte mult folosiți în chimia analitică, în procesele de mascare a unor cationi ai metalelor și în titrimetrie. Titrările care folosesc **c.** drept reactivi de titrare constituie o clasă de metode denumită *complexonometrie*. În complexonometrie, sfîrșitul titrării (punctul de echivalență) se poate determina atît cu indicatori, cît și prin înregistrarea instrumentală a curbei de titrare (v. *Analiză volumetrică*). În multe alte metode de analiză (chimice sau instrumentale) **c.** sînt utilizați ca agenți de mascare. Un exemplu clasic în acest sens îl constituie identificarea ionilor de Ca^{2+} ca oxalat de calciu, în prezența ionilor metalelor grele, aceștia din urmă putînd fi mascați cu EDTA sub formă de complexonați foarte stabili. De asemenea, ionii de Ag^+ pot fi precipitați din soluții care conțin și alți ioni ai metalelor, cu KI sub formă de AgI. Majoritatea cationilor metalici rămîn în acest caz mascați în soluție, sub formă de complexonați foarte stabili. Deși complexonații sînt foarte stabili în soluție apoasă, formarea lor este mult influențată de *p*H-ul soluției. Această influență a *p*H-ului este datorată faptului că liganzii din clasa **c.** sînt în general poliacizi cu constante succesive de aciditate net diferite. Astfel

acidul etilendiamino-tetraacetic (H_4Y) participă în soluție la patru echilibre cu transfer de protoni :

$$H_4Y + HOH \rightleftarrows H_3Y^- + H_3O^+$$
$$H_3Y^- + HOH \rightleftarrows H_2Y^{2-} + H_3O^+ \quad (2)$$
$$H_2Y^{2-} + HOH \rightleftarrows HY^{3-} + H_3O^+$$
$$HY^{3-} + HOH \rightleftarrows Y^{4-} + H_3O^+$$

Constantele de aciditate pentru cele patru trepte din echilibrele (2) au valorile : $K_{a_1} = 10^{-1.99}$; $K_{a_2} = 10^{-2.67}$; $K_{a_3} = 10^{-6.16}$ și $K_{a_4} = 10^{-10.26}$ (la 25°C). Se poate observa cu ușurință că echilibrele cu transfer de protoni (2) se succed potrivit cu valorile constantelor de aciditate proprii, domeniile de existență ale speciilor anionice derivate de la acidul EDTA acoperind practic toată gama normală de *p*H. Între echilibrele de tip (2) și echilibrul (1) de formare a complexonaților există o dependență reciprocă (reacții competitive) și deci deplasarea echilibrelor (2) sub influența *p*H-ului va deplasa și echilibrul (1) deci formarea complexonatului. Sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic se mai utilizează și în alte scopuri, ca de exemplu : în industria textilă, ca adaos în pulberi detergente, în băi de developare fotografică, rolul său fiind acela de a elimina ionii de calciu și de magneziu prin formare de complexonați stabili.

Bibl. : Ringbom, A., *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience, New York, 1963 ; Perrin, D. D., *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1970 ; Inczedy, F., *Analytical Application of Complex Equilibria*, Chichester, Ellis, Norwood Ltd., 1976 ; Nenițescu, C. D. *Chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1980 ; Kékedy, L., *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982 ; Pribil, R., *Applied Complexonometry*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982 ; Luca ,C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

COMPLEXONOMETRIE, grup de metode titrimetrice de analiză, care folosesc complexonii drept reactivi de complexare. În **c.** se determină cationii unui număr mare de metale.

V. *Complexoni, Analiză volumetrică*

Bibl. : Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă, Volumetria*, Ed. a 6-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973 ; Pribil, R., *Applied Complexometry*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982.

COMPONENT INDEPENDENT, concept al termodinamicii chimice asupra componenților chimici de diferite specii (elemente, nuclizi, atomi, ioni, molecule), care prin cantitatea lor relativă reprezintă succesiv în modul cel mai simplu compoziția chimică a fiecărei faze a unui sistem la echilibru. În general, deoarece transformările fizico-chimice nu modifică compoziția izotopică a substanțelor, acestea se consideră corespunzătoare compoziției izotopice naturale și deci nuclizii nu intervin în reprezentarea compoziției chimice. Sistemele fizico-chimice sînt constituite din minimum un **c.i.**, de exemplu cazul substanțelor pure în sensul chimic : de exemplu sulful, carbonul, apa, benzenul, care se pot găsi sub diferite faze cristaline (polimorfe), lichide și gaze, în funcție de domeniul de stabilitate (presiune și temperatură). Astfel, sulful se poate găsi sub forma sulfului rombic și monoclinic, lichid, vaporii de apă sub forma a 7 forme polimorfe de gheață (I, II, III, V, VI, VII, VIII), apă lichidă și gaz, carbonul sub formă de diamant, grafit, benzenul sub formă de cristale, lichid, gaze. Se observă că în aceste cazuri toate fazele au o compoziție identică și este necesară cunoașterea unui singur **c.i.** pentru a exprima această compoziție, chiar dacă în cazul apei în lichid apar și alte specii chimice (ioni, molecule asociate) și de asemenea în vapori (molecule asociate), deoarece compoziția chimică a fazelor respective nu se modifică, rămînînd constantă (H_2O). Acest **c.i.** poate fi la alegere elementul ca atare : sulful, carbonul, hidrogenul, observînd că în cazul benzenului cantitatea de carbon sau hidrogen determină compoziția oricărei faze prin formula C_6H_6, sau în cazul apei prin formula H_2O, dar se poate considera mai comod **c.i.** chiar specia moleculară ca atare (H_2O, C_6H_6). Soluțiile (gaze, lichide, solide) corespund unor sisteme omogene cu doi, trei etc. componenți chimici (sisteme binare, respectiv ternare etc.). Numărul de **c.i.** corespunde numărului minim de componenți chimici suficient și necesar pentru o reprezentare a compoziției fazei. Astfel, soluția de acid sulfuric în apă corespunde la doi **c.i.**, soluția de benzen și toluen la doi **c.i.** (sisteme binare) etc., dar în cazul unei soluții de NaCl, NaBr, KBr, KCl în H_2O numărul de **c.i.** este 4, deoarece cunoașterea cantității de H_2O și a cantităților de trei specii de ioni (oricare) permite reprezentarea compoziției soluției : de exemplu H_2O, Cl^-, Br^-, Na^+, cantitatea de K^+ fiind determinată de condiția de electroneutralitate a soluției (suma ioni-gram anioni = suma ioni-gram cationi). În cazul în care între componenții chimici apar reacții chimice, numărul de **c.i.** se calculează din numărul de componenți chimici prin scăderea numărului de echilibre chimice independente. Astfel, în cazul echilibrului chimic heterogen : $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, sistemul are trei componenți sau constituenți chimici, $CaCO_3$, CaO, CO_2, fiecare constituind faze distincte și astfel numărul de **c.i.** corespunde la $3 - 1 = 2$. Oricare din perechile $CaO + CO_2$; $CaCO_3 + CO_2$; $CaO + CaCO_3$ permite reprezentarea succesivă a compoziției fiecărei faze : $CaCO_3$ corespunde la 1 CaO + 1 CO_2, CaO corespunde la 1 CaO + 0 CO_2, CO_2 corespunde la 1 CO_2 + 0 CaO pentru prima pereche de **c.i.** aleasă, dar în mod analog se pot folosi și celelalte perechi. Se subliniază că în aplicarea conceptului **c.i.** contează numărul de **c.i.** și nu natura lor chimică, deoarece legea fazelor este dată de relația $v = c + 2 - f$, în care v este numărul de grade termodinamice de libertate, c este numărul de **c.i.** și f este numărul de faze la echilibru ($c \geqslant 1$; $f \geqslant 1$). V. *Fază, Legea fazelor, Polimorfism, Termodinamică chimică.*

Bibl. : Karapetyants, M., *Chemical Thermodynamics*, Mir, Publishers, Moscow, 1978 ; Săndulescu D., *Chimie fizică*, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1979.

COMPOSTARE, proces biologic anaerob și/sau aerob de formare a compostului. Acesta apare prin bioconversia materialelor organice reziduale, a căror compoziție diversă determină compoziția produsului. **C.** naturală se realizează prin depozitarea resturilor organice care sînt însămînțate de la sine cu microorganismele aflate în flora spontană. În biotopul format speciile se echilibrează, proporția lor determinînd evoluția procesului în ansamblu. După consumarea componentelor asimilabile de către microorganisme, procesul se întrerupe de la sine. Materialul solid rezultat este un îngrășămînt organic valoros. **C.** dirijată reprezintă un procedeu de valorificare a materialelor organice reziduale rezultate din activitatea unităților agricole mari sau a aglomerărilor orășenești. În majoritatea cazurilor, însămînțarea este tot naturală, dar se practică unele îmbunătățiri ale procesului, ca : a) omogenizarea materialului prin amestecare mecanică ; b) stropirea cu apă sau cu soluții de săruri, pentru a realiza umiditatea și concentrația de componente nutritive optime pentru dezvoltarea populațiilor microbiene ; c) protejarea împotriva intemperiilor prin acoperire cu folii de plastic sau utilizarea de bazine închise. Aceste îmbunătățiri orientează procesul spre anaerobioză moderată, îl accelerează și ameliorează calitatea produsului obținut. Acest produs, compostul, fortifică prin înglobare matricea solului, fiind un factor important la îmbunătățirea cu humus.

acidul etilendiamino-tetraacetic (H_4Y) participă în soluție la patru echilibre cu transfer de protoni:

$$H_4Y + HOH \rightleftarrows H_3Y^- + H_3O^+$$
$$H_3Y^- + HOH \rightleftarrows H_2Y^{2-} + H_3O^+ \quad (2)$$
$$H_2Y^{2-} + HOH \rightleftarrows HY^{3-} + H_3O^+$$
$$HY^{3-} + HOH \rightleftarrows Y^{4-} + H_3O^+$$

Constantele de aciditate pentru cele patru trepte din echilibrele (2) au valorile: $K_{a_1} = 10^{-1,99}$; $K_{a_2} = 10^{-2,67}$; $K_{a_3} = 10^{-6,16}$ și $K_{a_4} = 10^{-10,26}$ (la 25°C). Se poate observa cu ușurință că echilibrele cu transfer de protoni (2) se succed potrivit cu valorile constantelor de aciditate proprii, domeniile de existență ale speciilor anionice derivate de la acidul EDTA acoperind practic toată gama normală de *p*H. Între echilibrele de tip (2) și echilibrul (1) de formare a complexonaților există o dependență reciprocă (reacții competitive) și deci deplasarea echilibrelor (2) sub influența *p*H-ului va deplasa și echilibrul (1) deci formarea complexonatului. Sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic se mai utilizează și în alte scopuri, ca de exemplu: în industria textilă, ca adaos în pulberi detergente, în băi de developare fotografică, rolul său fiind acela de a elimina ionii de calciu și de magneziu prin formare de complexonați stabili.

Bibl.: Ringbom, A., *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience, New York, 1963; Perrin, D. D., *Masking and Demasking of Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1970; Inczedy, F., *Analytical Application of Complex Equilibria*, Chichester, Ellis, Norwood Ltd., 1976; Nenițescu, C. D. *Chimie organică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1980; Kékedy, L., *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982; Pribil, R., *Applied Complexonometry*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982; Luca ,C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.

COMPLEXONOMETRIE, grup de metode titrimetrice de analiză, care folosesc complexonii drept reactivi de complexare. În c. se determină cationii unui număr mare de metale.

V. *Complexoni, Analiză volumetrică*

Bibl.: Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă, Volumetria*, Ed. a 6-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973; Pribil, R., *Applied Complexometry*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982.

COMPONENT INDEPENDENT, concept al termodinamicii chimice asupra componenților chimici de diferite specii (elemente, nuclizi, atomi, ioni, molecule), care prin cantitatea lor relativă reprezintă succesiv în modul cel mai simplu compoziția chimică a fiecărei faze a unui sistem la echilibru. În general, deoarece transformările fizico-chimice nu modifică compoziția izotopică a substanțelor, acestea se consideră corespunzătoare compoziției izotopice naturale și deci nuclizii nu intervin în reprezentarea compoziției chimice. Sistemele fizico-chimice sînt constituite din minimum un **c.i.**, de exemplu cazul substanțelor pure în sensul chimic: de exemplu sulful, carbonul, apa, benzenul, care se pot găsi sub diferite faze cristaline (polimorfe), lichide și gaze, în funcție de domeniul de stabilitate (presiune și temperatură). Astfel, sulful se poate găsi sub forma sulfului rombic și monoclinic, lichid, vaporii de apă sub forma a 7 forme polimorfe de gheață (I, II, III, V, VI, VII, VIII), apă lichidă și gaz, carbonul sub formă de diamant, grafit, benzenul sub formă de cristale, lichid, gaze. Se observă că în aceste cazuri toate fazele au o compoziție identică și este necesară cunoașterea unui singur **c.i.** pentru a exprima această compoziție, chiar dacă în cazul apei în lichid apar și alte specii chimice (ioni, molecule asociate) și de asemenea în vapori (molecule asociate), deoarece compoziția chimică a fazelor respective nu se modifică, rămînînd constantă (H_2O). Acest **c.i.** poate fi la alegere elementul ca atare: sulful, carbonul, hidrogenul, observînd că în cazul benzenului cantitatea de carbon sau hidrogen determină compoziția oricărei faze prin formula C_6H_6, sau în cazul apei prin formula H_2O, dar se poate considera mai comod **c.i.** chiar specia moleculară ca atare (H_2O, C_6H_6). Soluțiile (gaze, lichide, solide) corespund unor sisteme omogene cu doi, trei etc. componenți chimici (sisteme binare, respectiv ternare etc.). Numărul de **c.i.** corespunde numărului minim de componenți chimici suficient și necesar pentru o reprezentare a compoziției fazei. Astfel, soluția de acid sulfuric în apă corespunde la doi **c.i.**, soluția de benzen și toluen la doi **c.i.** (sisteme binare) etc., dar în cazul unei soluții de NaCl, NaBr, KBr, KCl în H_2O numărul de **c.i.** este 4, deoarece cunoașterea cantității de H_2O și a cantităților de trei specii de ioni (oricare) permite reprezentarea compoziției soluției: de exemplu H_2O, Cl^-, Br^-, Na^+, cantitatea de K^+ fiind determinată de condiția de electroneutralitate a soluției (suma ioni-gram anioni = suma ioni-gram cationi). În cazul în care între componenții chimici apar reacții chimice, numărul de **c.i.** se calculează din numărul de componenți chimici prin scăderea numărului de echilibre chimice independente. Astfel, în cazul echilibrului chimic heterogen: $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$, sistemul are trei componenți sau constituenți chimici, $CaCO_3$, CaO, CO_2, fiecare constituind faze distincte și astfel numărul de **c.i.** corespunde la $3 - 1 = 2$. Oricare din perechile $CaO + CO_2$; $CaCO_3 + CO_2$; $CaO + CaCO_3$ permite reprezentarea succesivă a compoziției fiecărei faze: $CaCO_3$ corespunde la $1\ CaO + 1\ CO_2$, CaO corespunde la $1\ CaO + 0\ CO_2$, CO_2 corespunde la $1\ CO_2 + 0\ CaO$ pentru prima pereche de **c.i.** aleasă, dar în mod analog se pot folosi și celelalte perechi. Se subliniază că în aplicarea conceptului **c.i.** contează numărul de **c.i.** și nu natura lor chimică, deoarece legea fazelor este dată de relația $v = c + 2 - f$, în care v este numărul de grade termodinamice de libertate, c este numărul de **c.i.** și f este numărul de faze la echilibru ($c \geqslant 1$; $f \geqslant 1$). V. *Fază, Legea fazelor, Polimorfism, Termodinamică chimică.*

Bibl.: Karapetyants, M., *Chemical Thermodynamics*, Mir, Publishers, Moscow, 1978; Săndulescu D., *Chimie fizică*, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1979.

COMPOSTARE, proces biologic anaerob și/sau aerob de formare a compostului. Acesta apare prin bioconversia materialelor organice reziduale, a căror compoziție diversă determină compoziția produsului. C. naturală se realizează prin depozitarea resturilor organice care sînt însămînțate de la sine cu microorganismele aflate în flora spontană. În biotopul format speciile se echilibrează, proporția lor determinînd evoluția procesului în ansamblu. După consumarea componentelor asimilabile de către microorganisme, procesul se întrerupe de la sine. Materialul solid rezultat este un îngrășămînt organic valoros. C. dirijată reprezintă un procedeu de valorificare a materialelor organice reziduale rezultate din activitatea unităților agricole mari sau a aglomerărilor orășenești. În majoritatea cazurilor, însămînțarea este tot naturală, dar se practică unele îmbunătățiri ale procesului, ca: a) omogenizarea materialului prin amestecare mecanică; b) stropirea cu apă sau cu soluții de săruri, pentru a realiza umiditatea și concentrația de componente nutritive optime pentru dezvoltarea populațiilor microbiene; c) protejarea împotriva intemperiilor prin acoperire cu folii de plastic sau utilizarea de bazine închise. Aceste îmbunătățiri orientează procesul spre anaerobioză moderată, îl accelerează și ameliorează calitatea produsului obținut. Acest produs, compostul, fortifică prin înglobare matricea solului, fiind un factor important la îmbunătățirea cu humus.

COMPOZITE, materiale realizate din doi sau mai mulți componenți care formează faze distincte și a căror combinare conduce la obținerea unor efecte sinergetice. C. diferă față de amestecurile sau aliajele obișnuite prin aceea că fiecare component își menține caracteristicile individuale, dar contribuie la cele ale c. numai prin calitățile și nu prin defectele sale. Astfel, c. sînt materiale ale căror proprietăți sînt superioare celor ale componenților puri și depășesc în multe cazuri toate materialele individuale cunoscute. Materiale c. există și în natură (de exemplu lemnul, oasele etc.); marea majoritate a c. sînt însă materiale artificiale sau sintetice. Dintre cele mai vechi c. realizate de oameni amintim două materiale de construcție — palanta și betonul armat. Deși materialele din această categorie sînt cunoscute și utilizate încă din cele mai vechi timpuri, nevoia de materiale noi determinînd și crearea de c. de diferite tipuri, dezvoltarea științei și tehnologiei c. este de dată relativ recentă. Progresele înregistrate se datorează dezvoltării din ultimii 25 de ani a unor ramuri industriale cum sînt : electrotehnica, electronica, construcțiile de mașini, și în special construcțiile aerospațiale, mari consumatoare de materiale c. La dezvoltarea domeniului c. o contribuție de seamă au avut și progresele rapide ale chimiei și fizicochimiei polimerilor, care au permis obținerea și diversificarea unei clase importante de materiale — c. polimerice. Astfel, în anul 1947, R. Young, specialist în aeronautică, a creat primul c. cu proprietăți de excepție, obținut din rășină epoxidică și fibră de sticlă. Cu mulți ani mai tîrziu asocierea polimerilor cu umpluturi polimerice și/sau nepolimerice a devenit uzuală, conducînd la apariția unui mare număr de materiale noi. Majoritatea c. sînt formate dintr-o fază continuă, majoritară — *matricea* și o fază minoritară. Materialul care constituie faza minoritară poate avea geometrii diferite. Astfel, forma fazei minoritare poate fi tridimensională (*particule disperse*), bidimensională (*laminate*) sau unidimensională (*fibre sau filamente*). Materialele de formă tridimensională au primit denumirea de *umpluturi disperse*, în timp ce laminatele și fibrele pe cea de *agenți de ranforsare*. Dintre umpluturile disperse amintim pulberile metalice, carbonatul de calciu, talcul, caolinul, tuful vulcanic, mica, azbestul, sferele compacte sau goale din sticlă sau rășini sintetice, făina de lemn etc. În ceea ce privește fibrele utilizate pentru ranforsare, în tabelul 1 sînt prezentate cîteva tipuri de fibre și proprietățile lor.

Tabelul 1

Tipuri de fibre

Nr. crt.	Fibra	Diametrul (μm)	Rezistența medie (GN/m²)	Densitatea (g/cm³)	Modulul (GN/m²)
1	Bor	100—150	34	2,60	400
2	SiC	100	27	3,50	400
3	Carbon	70	20	1,90	150
4	B_4C	70—100	24	2,70	400
5	Grafit HS	7	27	1,75	250
6	Grafit HM	7	20	1,95	400
7	Al_2O_3	250	24	4,00	250
8	Sticlă-S	7	41	2,50	80
9	Beriliu	100—250	13	1,80	250
10	Tungsten	50—100	41	7,00	180

Matricea poate fi formată din beton, ceramică, metale sau polimeri (materiale termoplastice, elastomeri sau rășini termoreactive). Cele mai importante c. sînt însă cele cu matrice metalică și c. polimerice. C. cu matrice metalică sînt destinate în special realizării unor structuri dinamice care necesită rezistențe și rigidități mari, precum și mase specifice cît mai mici. În astfel de c. se utilizează ca matrice metale cum sînt aluminiul, titanul, precum și aliaje de aluminiu, nichel etc. Materialul matricei trebuie să aibă rezistență și rigiditate mari, întrucît o serie de proprietăți ale c. cum sînt rezistența transversală, rezistența la torsiune, rezistența la forfecare interlaminară, rezistența conexiunilor sînt determinate de matrice. Faza minoritară, la rîndul său, trebuie să fie foarte rigidă, respectiv să aibă modul specific (raportul între modulul de elasticitate și densitate) mare. Materialele care îndeplinesc această condiție sînt în general cele care au legături covalente în totalitate (bor, carbon) sau în proporție suficient de mare (carbură de bor, carbură de siliciu, oxid de aluminiu etc.). Prezența legăturilor covalente conferă acestor materiale rigiditatea necesară, ele sînt însă casante, deficiență care nu se repercutează asupra proprietăților c. C. cu umpluturi disperse și cele cu fibre scurte, deși heterogene la nivel microscopic, sînt omogene la nivel macroscopic, în sensul că structura și compoziția lor sînt practic constante în masa materialului. O categorie largă de c. o formează însă așa-numitele *materiale cu gradient* heterogene la nivel macroscopic, ale căror structură și compoziție variază în funcție de poziția în material. Cel mai simplu exemplu de c. cu gradient îl constituie laminatele cu două sau mai multe straturi, în care proprietățile variază în trepte. Gradientul variației proprietăților poate avea însă forme diferite — liniar, parabolic, sigmoidal etc. În ceea ce privește c. polimerice, o clasificare generală este dată în tabelul 2.

Tabelul 2

Compozite polimerice

1. Copolimeri	Grefați statistic		
	Grefați regulat	Bloc-copolimeri	
	Grefați pe suprafață		
2. Amestecuri fizice de polimeri	Amestecare în topitură	Amestecare mecanochimică	
	Amestecarea latexurilor		
	Amestecare în soluție		
3. Polimeri cu umpluturi	Compozite cu umpluturi disperse		
	Compozite cu fibre	Fibre scurte	
		Filamente continui	Filamente neorientate Filamente orientate
	Compozite cu fibre și umpluturi disperse		
4. Sisteme poroase modificate cu polimeri	Ceramică		
	Betoane		
	Lemn		
5. Compozite macroscopice	Filme de protecție (lacuri, vopsele)		
	Îmbinări cu adeziv		
	Laminate		
	Spume		

Componenţii polimerici pot forma fie matricea, fie faza dispersă, fie ambele faze. Dintre c. în care polimerul constituie faza dispersă amintim materialele ceramice şi betoanele modificate cu polimeri. Polimerii pot fi înglobaţi prin impregnare, prin dispersare în mortar (betoane) sau prin polimerizare *in situ* în materialele respective. C. formate din doi sau mai mulţi componenţi polimerici sînt cunoscute sub denumirea de amestecuri de polimeri. Aceste materiale pot fi obţinute prin polimerizare — copolimeri bloc sau grefaţi — în care caz fazele care formează sistemul sînt legate chimic. O altă cale de obţinere a amestecurilor de polimeri este amestecarea componenţilor — amestecarea latexurilor, amestecarea în soluţii în solvenţi comuni sau amestecarea în topitură. Materialele astfel obţinute sînt cunoscute sub denumirea de amestecuri fizice sau aliaje polimerice (V. *Polimeri modificaţi*). Amestecurile de polimeri pot fi formate din două sau mai multe faze distincte — c. de tip fază-în fază. Există însă materiale (mai ales copolimeri grefaţi şi bloc-copolimeri) în care domeniile disperse formează ele însele matricea pentru alte domenii disperse de dimensiuni mai mici, constituite din acelaşi tip de polimer ca şi matricea principală, sau dintr-un al treilea component — c. (fază-în fază)-în fază (fig. 1).

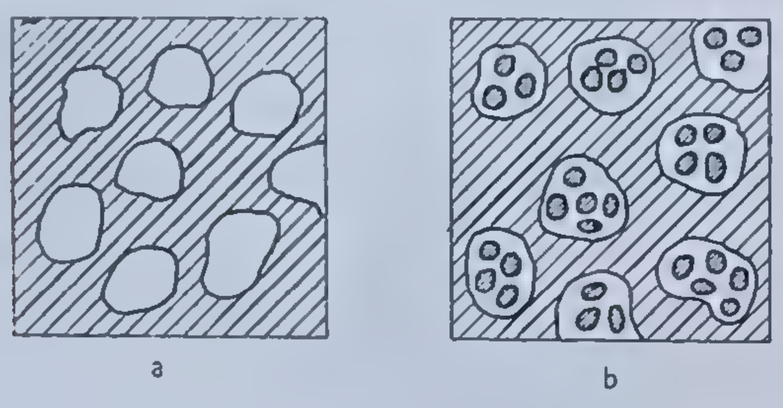


Fig. 1. Compozite:
a) fază-în fază; b) (fază-în fază)-în fază.

Un caz particular îl constituie c. formate din două faze polimerice continui. Din această categorie fac parte reţelele interpenetrante şi semiinterpenetrante. În funcţie de natura componenţilor, de compoziţie, de adeziunea dintre faze şi de morfologie, c. au proprietăţi foarte diferite. Se pot astfel realiza materiale foarte rigide sau flexibile, cu rezistenţă mare la tracţiune, încovoiere sau şoc, rezistente la temperaturi foarte joase, sau foarte înalte, electroconductoare sau izolatoare, termoizolatoare, materiale neinflamabile etc. (V. şi *Materiale plastice, Polimeri modificaţi, Produse auxiliare pentru polimeri*).

Bibl.: Broutman, L. J. şi Krock, R. H., *Composite Materials*, Volumele 1—8, Academic Press, New York, 1974; Sperling, L. H., *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks*, Plenum Press, New York, 1974; Manson, J. A. şi Sperling, L. H., *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York, 1976; Paul, D. R. şi Newman, S., *Polymer Blends*, Volumele 1 şi 2, Academic Press, New York, 1978; Piatti, G., *Advances in Composite Materials*, Appl. Sci. Publ. Ltd., London, 1978; Kuleznev, V. N., *Smesi polimerov*, Himia, Moskva, 1980.

COMPRESIBILITATE, proprietatea de micşorare a volumului unui corp la mărirea presiunii aplicate în anumite condiţii bine specificate, respectiv la temperatură constantă (c. izotermă), în condiţii adiabatice cvasistatice (c. adiabatică sau izentropică) şi în condiţii politropice (c. politropă). Gazele sînt foarte compresibile, respectiv au o variaţie remarcabilă a volumului cu presiunea; lichidele şi solidele au o c. redusă şi practic cu o anumită aproximaţie se pot considera la variaţii mici de presiune ca fiind incompresibile. Gazele şi o parte din materialele solide şi lichide se comportă elastic la c., deci revin la volumul iniţial după anularea presiunii exercitate, dar o serie de corpuri ca lemnul, polimerii, plumbul etc. suferă o deformare plastică. În general c. unui material solid nu este o proprietate specifică (de material), deoarece este funcţie de tratamentul (mecanic, termic) anterior aplicat materialului, iar la presiuni ridicate pot apărea efecte de timp sau memorie. Coeficientul de c. adiabatică este definit prin ecuaţia $K_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S$, în care V este volumul unei anumite cantităţi de substanţă, p este presiunea, ρ densitatea, iar S entropia şi corespunde la variaţia relativă a volumului cu presiunea într-un proces cvasistatic (reversibil), la un schimb nul de căldură cu mediul înconjurător. Valoarea K_S este pozitivă; coeficientul de c. izotermă este definit prin ecuaţia $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$, în care T este temperatura, celelalte simboluri fiind explicate la coeficientul de c. adiabatică. C. izotermă corespunde la variaţia relativă a volumului cu presiunea într-un proces izoterm. Valoarea K_T este pozitivă şi $K_T > K_S$.

Pentru starea de gaz perfect: $K_T = \frac{1}{p} = \frac{V}{RT}$ şi $K_S = \frac{1}{\gamma p} = \frac{V}{\gamma RT}$, în care $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ este raportul între capacităţile calorice molare (specifice) la presiune şi volum constante. Pentru gazele reale, $K_T = \left(-\frac{\partial z}{\partial p} + \frac{1}{p}\right)$, în care z este factorul de c. (factor de neidealitate). Gazele reale prezintă abateri importante de la expresiile indicate pentru starea de gaz perfect, în conformitate cu diagrama de variaţie a raportului dintre K_T(real)/K_T(perfect) pentru argon, în funcţie de densitate, la temperaturi (T) apropiate de temperatura critică (T_c). Se observă maximul care apare la temperaturi superioare lui T_c, cu atît mai net cu cît temperatura este mai apropiată de T_c, iar la presiuni mari raportul se micşorează mult. La T_c, deoarece $(\partial p/\partial V) = 0$, c. izotermă este infinită, dar c. adiabatică are o valoare finită. Valorile experimentale pentru c. izotermă sînt stabilite din măsurători pVT, iar pentru c. adiabatică din măsurători pVT şi măsurători calorimetrice pentru capacităţile calorice. Pentru c. adiabatică se aplică metoda directă de determinare din viteza de propagare a sunetului (c), deoarece $c^2 = \frac{1}{\rho K_S}$. Ecuaţiile de stare pentru gazele reale permit calculul c. izoterme şi cu valorile capacităţilor calorice se pot calcula şi valorile c. adiabatice. Valoarea c. izoterme pentru apă la 0°C şi în domeniul 1—25 atm este $5{,}25 \cdot 10^{-5}$ atm^{-1} şi scade la $4{,}92 \cdot 10^{-5}$ pentru domeniul 100—200 atm. Pentru aluminiu, $K_T \approx \approx 13 \cdot 10^{-7}$ atm^{-1} şi pentru fier $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ atm^{-1}. Ecuaţia de calcul aproximativă pentru variaţia volumului cu temperatura şi presiunea este de forma:

$$V(t, p) \approx V(T_0, p = 0)\ (1 + (T - T_0) - K_T p)$$

în care α este coeficientul de dilataţie în volum. Ecuaţia permite calculul creşterii de presiune cu temperatura, la încălzirea unui rezervor rigid plin cu lichid. Factorul de c. este definit pentru gazele reale ca raportul $z = \frac{pV}{RT}$, în care p este presiunea, V — volumul unui mol, R — constanta gazului perfect şi T — temperatura absolută. Se menţionează că denumirea corectă pentru z este factorul de neidealitate al gazului real, v. *Gaze reale, Ecuaţii de stare, Termodinamica chimică*.

Bibl.: Buchdahl, H., *The Concepts of Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press., 1966; Săndulescu, D., *Chimie fizică*, vol. I, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, 1979; Suciu, G. Tunescu, R., ed. *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.

COMPRESIE, raport de ~, raportul (r_c) dintre volumul total în cilindrul unui motor cu explozie, la sfîrşitul cursei pistonului, şi volumul rezidual. Pentru un ciclu Otto ideal raportul r_c este egal cu raportul de expansiune (r_e) definit ca raportul între volumul din cilindru la sfîrşitul expansiunii şi volumul la începutul expansiunii. Eficienţa termodinamică a motorului este funcţie de $r_c(r_e)$. Definiţiile indicate corespund la valorile nominale determinate numai de geometria cilindrului; în practică valorile sînt remarcabil mai mici.

COMPRIMARE, proces fizic de schimbare a stării fluidelor constînd în reducerea volumului lor prin variaţia presiunii. Sub acţiunea presiunii modificările volumelor lichidelor sînt neînsemnate astfel că, în mod obişnuit, termenul *comprimare* se referă la gaze şi vapori. În această accepţiune va fi şi folosit. Termenul de *compresor,* în sens larg, se referă la totalitatea pompelor pentru gaze. Ele se deosebesc din punct de vedere teoretic, constructiv şi funcţional de pompele pentru lichide datorită efectelor compresibilităţii gazelor. În tabelul 1 se prezintă o clasificare a acestor utilaje, de unde rezultă şi un sens restrîns în care este folosită denumirea de *compresor,* aparat de ridicat presiunea gazelor. Injectoarele şi ejectoarele servesc introducerii, respectiv evacuării gazelor din recipiente închise (v. *Injector*). Tot în categoria pompelor pentru gaze sînt incluse pompele de vid, exhaustoarele ale căror denumiri sugerează domeniul de aplicaţie. Constructiv, aceste aparate sînt tot compresoare.

Utilizările industriale ale c. şi compresoarelor sînt datorate avantajelor pe care le prezintă presiunile înalte, şi anume: volum mic ocupat de gaze (avantaje nete în operaţii de transport şi depozitare); influenţă favorabilă asupra desfăşurării unor operaţii unitare cum sînt absorbţia, adsorbţia etc.; procesele de reacţie decurg cu viteze mai mari la presiuni înalte (sinteza amoniacului, reacţii de hidrogenare etc.). În tabelul 2 sînt prezentate cîteva procese industriale ce utilizează presiuni înalte.

Tabelul 2

Procese industriale ce decurg la presiuni înalte

Procesul industrial	Domeniul de presiuni, bar
Lichefierea gazelor	20—200
Transportul şi depozitarea gazelor	20—2 000
Transportul pneumatic al solidelor	20—2 000
Reacţii chimice gaz-lichid şi gaz-solid	1—500
Obţinerea cristalelor ultrapure	100—2 000
Sinteza diamantelor industriale şi a altor materiale de înaltă duritate	50 000—70 000
Polimerizarea polietenei de joasă densitate	700—5 500
Polimerizarea polietenei de mare densitate	10—250
Tetrafluoretenă	1—1 000
Copolimeri etenă-clorură de vinil	cca 3 500
Amoniac	200—220

Tabelul 1

Clasificarea compresoarelor

Categoria		Denumiri şi tipuri	Presiunea de livrare a gazelor p, bar	Debitul de gaz D, Nm³/h	Observaţii
Compresoare volumice	compresoare cu mişcări alternative	cu piston cu piston plonjor cu diafragmă	compresoare de presiune joasă (sub 10) de presiune medie (10—80) de presiune mare (peste 80) de presiune foarte mare (peste 1000)	compresoare mici (D=600) mijlocii (D=600—2 000) mari (D=2 000—6 000) foarte mari (D=peste 6 000)	Realizează presiuni foarte mari, peste 10 000 bar, în unităţi de comprimare în mai multe trepte, cu răcire intermediară. Au o mecanică pretenţioasă, pun probleme de etanşare, de ungere, de echilibrare a solicitărilor mecanice. Gazul este livrat pulsat. El antrenează picături de lubrifiant. Sînt puţin sensibile la variaţiile presiunii de aspiraţie.
	compresoare rotative (suflante)	cu inel lichid cu tambur şi palete cu pistoane rotative cu şurub	de presiune joasă (sub 2,5) de presiune medie (pînă la 15) de presiune mare (pînă la 35)	mici (D=sub 600) medii (D=600—800) mari (D=peste 8000) foarte mari (D~ 80 000)	Folosite pentru debite mari de gaze şi presiuni moderate. Se pot realiza şi instalaţii cu mai multe trepte. Permit vehicularea unor gaze corosive (clor umed) sau explozive (acetilenă). Nu pun probleme de lubrifiere. Prezintă dezavantajul neetanşeităţilor. Gazele se pot contamina cu lichid (la dispozitivele cu inel lichid). Uzuri importante ale pieselor mobile.
Dispozitive rotodinamice		ventilatoare şi turbocompresoare axiale sau centrifuge	de presiune mică (sub 1) de presiune medie (pînă la 5) de presiune mare (pînă la 200)	D=400—340 000 Limite extreme, D=250—425 000	Utilizate pentru debite foarte mari. Funcţionare fără trepidaţii, gazul livrat nu este contaminat. Necesită cheltuieli reduse de întreţinere. Nu pot fi folosite sub o limită inferioară a debitelor (cca 0,5 din valoarea proiectată)
Dispozitive fără elemente mobile		Injectoare şi ejectoare — simple — înseriate	Suprapresiunea maximă obţinută, cca 20 bar		Folosite ca dispozitive de realizare a vidului (ejectoare)

Termodinamica comprimării.

Se studiază c. așa cum este ea realizată de un aparat ideal, cu piston (compresor volumic alternativ). Punctul *4* (fig. 1) corespunde cilindrului în care nu se găsește gaz, datorită poziției pistonului în punctul mort superior. Pe măsura deplasării pistonului spre punctul mort inferior, volumul ocupat de gaze crește. Acestea sînt aspirate la presiunea p_1, constantă, prin supapa de aspirație, deschisă (supapa de refulare este închisă în acest timp). La sfîrșitul aspirației gazul ocupă volumul V_1 și are presiunea p_1. În punctul **1**, pistonul este la punctul mort inferior, ambele supape sînt acum închise. Deplasarea pistonului continuă spre punctul mort superior, reducîndu-se volumul ocupat de gaze și crescînd presiunea lui. Este etapa de c. Ea are loc cu respectarea relației :

$$p\,V^n = \text{const} \qquad (1)$$

În fig. *2* sînt reprezentate grafic transformările posibile de stare ale gazului, în funcție de diferite valori ale exponentului *n*. Zona hașurată corespunde domeniului frecvent utilizat în practica c. În fig. 1, curba *1—2* corespunde c. adiabate (izentrope), curba *1—2′* reprezintă c. politropă (reală), iar curba *1—2″*, c. izotermă. În punctul *2*, *2′* sau *2″*, gazele sînt comprimate la presiunea p_2 și au volumul V_2, V_2' sau V_2'', după cum a fost realizată c. În acest punct se deschide supapa de refulare (supapa de admisie rămîne închisă) și gazele sînt evacuate la o presiune superioară celei de alimentare. În punctul *3*, pistonul este din nou în punctul mort superior, în cilindru nu mai există volum capabil de a fi ocupat de gaze. Supapa de refulare se închide, cea de aspirație se deschide, cilindrul compresorului este din nou în legătură cu spațiul de presiune coborîtă, p_1 ; începe un nou ciclu. Din punct de vedere termodinamic, compresorul nu este un sistem izolat (între aparat și mediul înconjurător are loc un schimb de

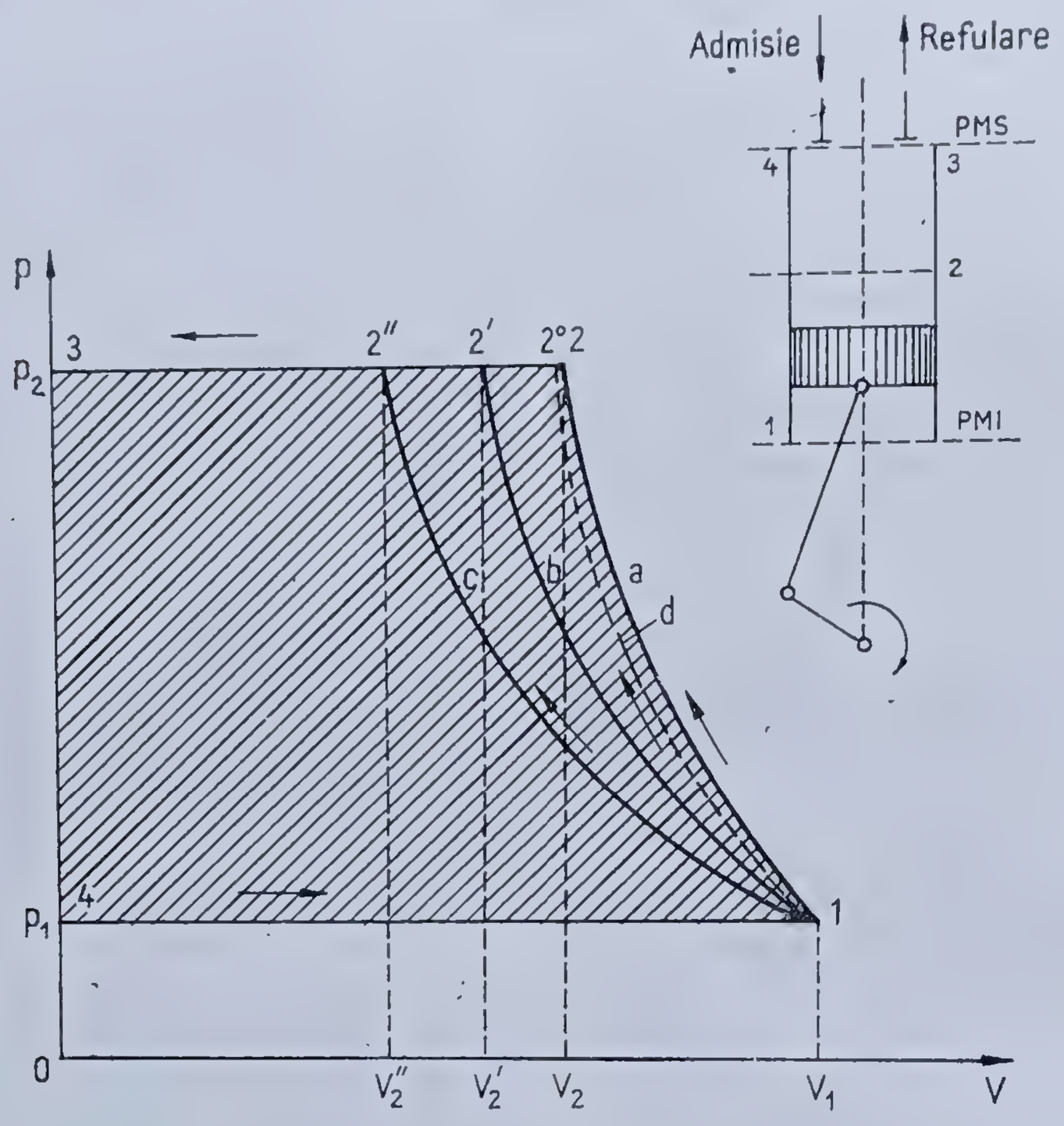


Fig. 1. Diagrama teoretică a compresoarelor cu piston :
a — comprimare adiabată reală ; *b* — comprimare politropă ; *c* — comprimare izotermă ; *d* — comprimare izentropă ; PMI, punctul mort inferior ; PMS, punctul mort superior.

masă, cantități de gaze sînt aspirate și refulate de compresor) Așa cum s-a menționat, transformarea de stare a gazelor la c. poate fi izotermă, politropă, adiabată. Termenul „adiabat" este curent folosit în tehnică pentru desemnarea proceselor izentrope (nu există schimb termic între sistemul considerat și mediu). Cei doi termeni sînt echivalenți numai pentru procese reversibile. În mod obișnuit, lucrul mecanic introdus în sistem este parțial transformat în căldură, producîndu-se o creștere a entropiei. În procese reale transformările pot fi adiabate, fără a fi izentrope. Această distincție trebuie făcută și în funcționarea compresorului, atunci cînd pentru c. adiabată este utilizată relația (1) cu $n = \varkappa$ (valabilă pentru gaze ideale la destindere izentropă). C. se exercită asupra unor gaze reale, iar transformarea izentropă, reversibilă, nu este posibilă. O analiză de detaliu a fenomenelor termodinamice din cursul c. pune totuși în evidență cvasi-egalitatea entropiilor stărilor inițiale și finale. Acest lucru este explicat astfel. În cursul c., în cilindrul compresorului, gazele se încălzesc considerabil (v. tabelul 5). Viteza cu care se desfășoară c. însă, nu îngăduie decît unei cantități mici din căldura gazelor să fie transferată pereților cilindrului. Durata unui ciclu de comprimare este, chiar pentru compresoare cu

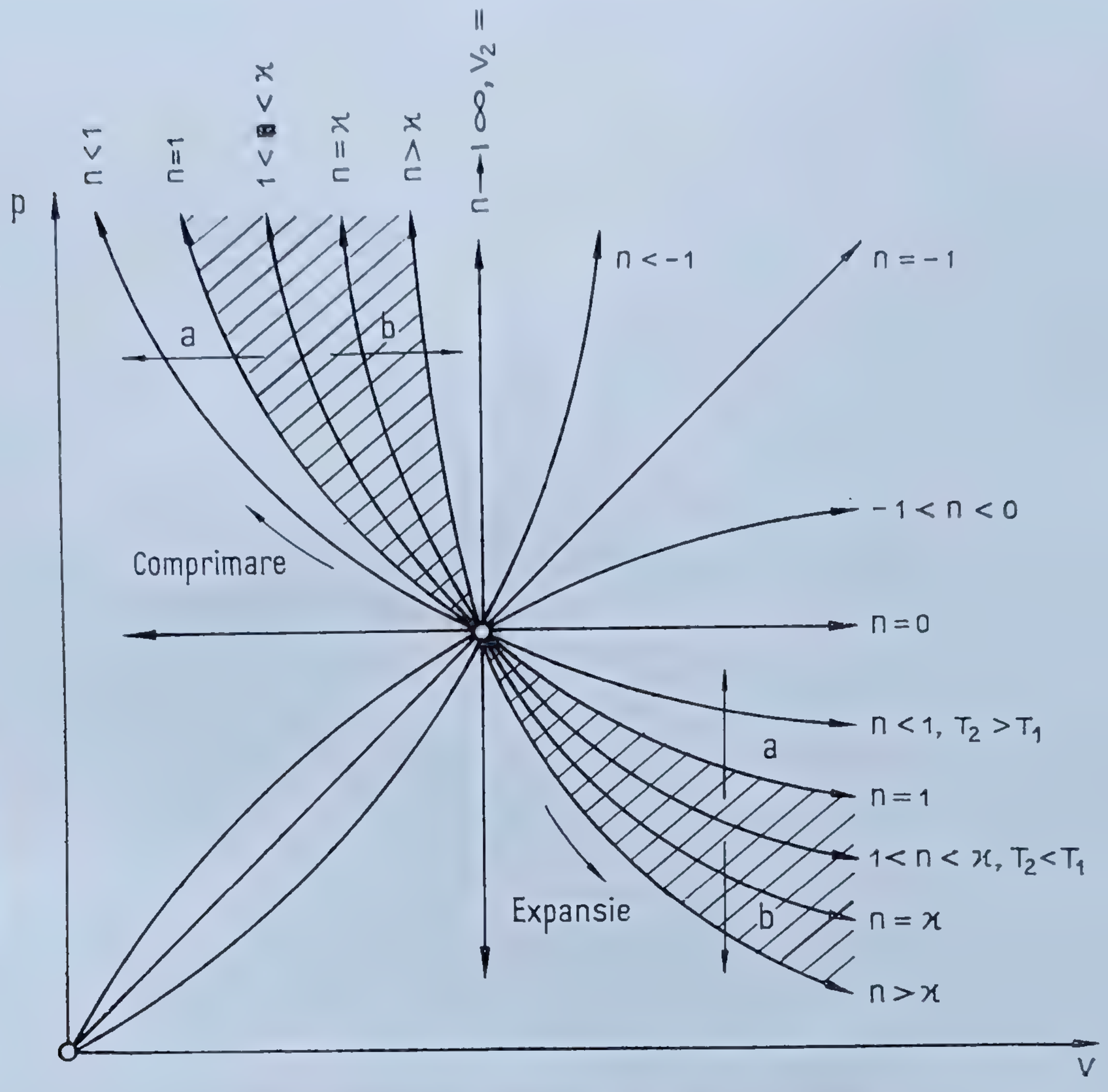


Fig. 2. Relaţia între volumul şi presiunea unui fluid:
a — schimb termic fluid → mediu; *b* — schimb termic mediu → fluid.

turaţii mici, de cca 0,1 s, o perioadă de timp prea scurtă pentru realizarea unui schimb termic semnificativ. Pe de altă parte, frecarea pistonului în cilindrul compresorului generează, de asemenea, căldură. În regim staţionar, o parte din această căldură este cedată gazelor, iar alta, mediului înconjurător. Fluxurile de căldură de la gaz către peretele cilindrului şi de la acest perete către gaz sînt mici şi, în mod obişnuit, se consideră că se echilibrează reciproc. În aceste condiţii, entropia la sfîrşitul unui ciclu este practic egală cu cea de la începutul său. Dar aceasta nu înseamnă că procesul este reversibil căci o parte din căldura generată într-un ciclu a fost cedată mediului înconjurător. În cazul real, deci, c. decurge ireversibil, politrop. În fig. 1, curba *1—2°*, izentropă, poate fi comparată cu c. „adiabată" reală, *1—2*. Ecuaţia pentru comprimarea adiabată (reversibilă, $n = 0$ în ecuaţia (1)) este însă curent folosită pentru estimarea temperaturii la sfîrşitul c. Cu aceste precizări, în fig. 1 pot fi comparate lucrul mecanic adiabat (aria trapezului curbiliniu 1234), politrop (aria 12′34) şi izoterm (aria 12″34).

Diagrama reală a compresorului. Procesele de transformare de stare prezentate în fig. 1 reprezintă o simplificare faţă de situaţia reală. Diagrame în coordonatele $p-V$ sînt trasate chiar de compresor cu ajutorul *indicatorului lui Watt*. Tija pistonului antrenează hîrtia de trasare. Vîrful unei peniţe comandate de un manometru conectat la cilindrul compresorului trasează diagrama. Diferenţele dintre diagrama reală (fig. 3) şi cea teoretică (fig. 1) se datoresc existenţei unui spaţiu mort (dăunător, vătămător). Cursa pistonului, mai mică decît lungimea cilindrului, determină apariţia acestui spaţiu care împiedică şocurile pistonului pe capacul cilindrului, rezultate din dilatările inegale ale cilindrului şi tijei pistonului. Se asigură în acest fel o funcţionare elastică a aparatului. Volumul spaţiului mort este notat cu v_0 (fig. 3). La începutul etapei de aspiraţie are loc mai întîi destinderea gazului din spaţiul mort (curba $D—A$). Supapa de aspiraţie nu se deschide decît la o diferenţă de presiune între p_1 (din conducta de aspiraţie) şi presiunea din cilindru (diferenţă notată cu Δp_1). Există un timp necesar deschiderii complete a supapei de aspiraţie, timp în care apar oscilaţii ale presiunii (la începutul traseului $A—B$). La sfîrşitul c. (punctul C), supapa de refulare se deschide tot în urma existenţei unei suprapresiuni (Δp_2), iar deschiderea sa completă este însoţită, de asemenea, de mici oscilaţii ale presiunii. În tabelul 3 sînt trecute, pentru fiecare etapă a unui cilindru de c., condiţiile de presiune, masele de gaz existente în cilindru, temperaturile şi expresiile lucrului mecanic. Tabelul 4 conţine expresiile lucrului mecanic

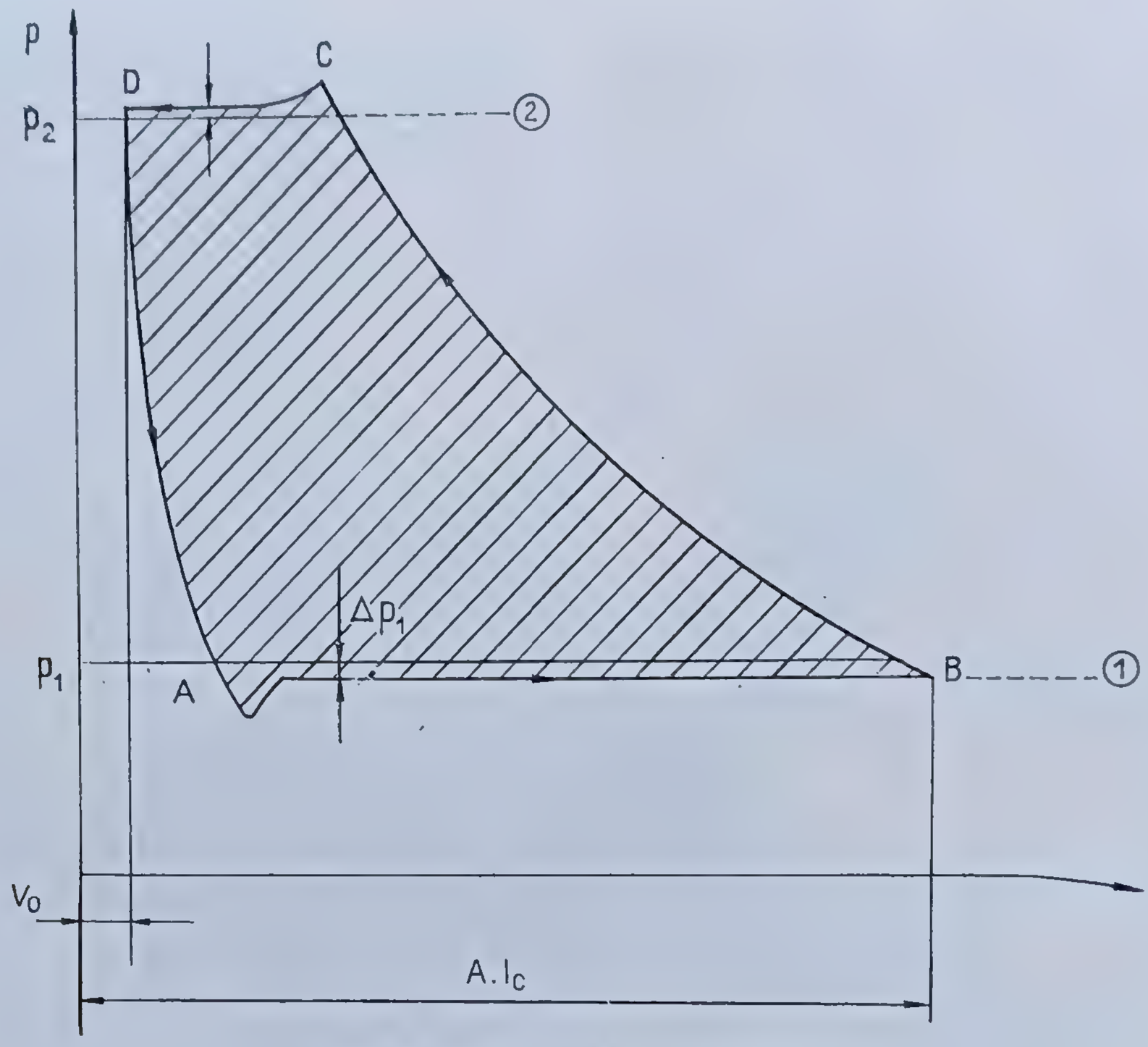


Fig. 3. Diagrama reală a compresoarelor.

Tabelul 3

Etapele procesului de comprimare în compresorul cu piston. Valorile parametrilor ce caracterizează fiecare etapă (notații conf. fig. 3)

Etapa	Traiectoria în diagrama (p, V) (fig. 3)	Presiunea în cilindru	Masa de gaz din cilindru	Temperatura	Lucru mecanic efectuat de compresor
Aspirație	$A \longrightarrow B$	p_1	$m_0 \dashrightarrow m_0+m_a$	T_1	$-p_1 m_a V_B < 0$
Comprimare	$B \dashrightarrow C$	$p_1 \dashrightarrow p_2$	$m_0 + m_a$	$T_1 \dashrightarrow T_2$	$-\int_1^2 p(m_0 + m_a)\mathrm{d}V > 0$
Refulare	$C \dashrightarrow D$	p_2	$m_0+m_a \dashrightarrow m_0$	T_2	$p_2 m_a V_C > 0$
Expansia gazului din spațiul dăunător	$D \dashrightarrow A$	$p_2 \dashrightarrow p_1$	m_0	$T_2 \dashrightarrow T_1$	$-\int_2^1 p m_0 \mathrm{d}V < 0$
Suma	$A-B-C-D-A$				$\int_{ABCDA} m_a V\mathrm{d}p > 0$

Note: Indicii o, a se referă la spațiul dăunător, respectiv la masa aspirată de gaz.
Comprimarea decurge neizoterm.
Relațiile între p și V pentru comprimare ($B \dashrightarrow C$) și pentru expansia gazului din spațiul dăunător ($D \dashrightarrow A$) sînt identice.

pentru c. izotermă, politropă şi adiabată. O expresie mai simplă pentru lucrul politrop rezultă din considerarea unei temperaturi medii logaritmice între valorile de început şi sfîrşit ale c.:

$$T_m = \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{T_2}{T_1}} \qquad (2)$$

T_1 este temperatura de aspiraţie, iar T_2 se evaluează considerînd c. adiabată

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \qquad (3)$$

Cu aceste observaţii, lucrul mecanic politrop este egal cu cel izoterm, dacă c. s-ar produce la temperatura medie dată de ecuaţia (2):

$$l_{t12} = RT_m \ln \frac{p_2}{p_1} \qquad (4)$$

Asemănarea acestei condiţii termice cu media logaritmică folosită în calculul schimbătoarelor de căldură este evidentă (v. *Transfer termic*). O comparaţie între condiţiile izoterme de c. (dificil de reprodus practic) şi c. adiabată (apropiată de cazul real) este prezentată în tabelul 5, unde sînt trecute şi temperaturile atinse după c. adiabată. Aceste valori sînt valabile pentru aer şi pentru condiţiile de presiune şi temperatură iniţiale specificate. Ca ordin de mărime, ele sînt aceleaşi şi pentru alte gaze şi pentru alte condiţii iniţiale. Ridicarea de temperatură la sfîrşitul c. este limitată de cîteva considerente, şi anume:

1) Creşterea de temperatură a gazelor implică şi o creştere de presiune şi deci o creştere a lucrului de c. (tabelul 4).

2) Lubrifianţii folosiţi au viscozitate redusă la temperaturi ridicate, ceea ce le reduce efectul. De asemenea, ei se pot descompune chimic, cu apariţia de particule solide (care deteriorează supapele şi pereţii cilindrului) şi de produşi volatili (hidrocarburi inferioare care pot pătrunde în gaze şi forma amestecuri explozive). De exemplu, compresoarele de oxigen care nu se ung cu uleiuri din fracţii petroliere.

3) Reducerea lubrifierii duce la încălzirea şi chiar topirea pereţilor cilindrilor.

Temperatura maximă la sfîrşitul c. nu trebuie să depăşească cca 180...190°C. Pentru ca limitarea de temperatură să nu însemne şi o limitare a presiunii la sfîrşitul c., aceasta se realizează în trepte cu răcire intermediară, sau răcind compresorul.

C. *în trepte*. În fig. 4 este redată diagrama c. în trei trepte, în regim politrop. După fiecare treaptă, gazul este răcit izobar pînă la temperatura iniţială. Din diagramă rezultă economia de lucru mecanic efectuat la c. Se menţionează că această economie este parţial redusă de procesele de răcire, care intră şi ele în balanţa energetică a compresorului. Raportul optim de comprimare, Z, rezultă din condiţia ca lucrul mecanic de c. să fie minim. În aceste condiţii, presiunea intermediară optimă este media geometrică a presiunilor iniţială şi finală:

$$p_i = \sqrt{p_1 p_2} \qquad (5)$$

iar:

$$Z = \frac{p_2}{p_i} = \frac{p_i}{p_1} \qquad (6)$$

Tabelul 4

Expresiile lucrului mecanic de comprimare

Condiţii de comprimare	Expresia lucrului mecanic
Comprimare izotermă	$L_i = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$
Comprimare politropă	$L_p = p_1 V_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right] = RT_1 \frac{n}{n-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]$
Comprimare adiabată	$L_a = p_1 V_1 \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right] = RT_1 \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} - 1\right]$

Tabelul 5

Parametri de comprimare pentru un metru cub de aer, în diferite condiţii.
(Presiunea iniţială, 0,1013 MPa)

Raport de comprimare	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Lucrul mecanic izoterm, kJ/m³	41	70	111	140	163	182	197	211	223	233
Lucrul mecanic adiabat, kJ/m³	43	78	131	172	207	237	264	288	310	330
Raport (lucru izoterm/lucru adiabat)	0,943	0,904	0,852	0,815	0,788	0,760	0,748	0,732	0,719	0,707
Temperatura la sfîrşitul comprimării adiabate (temperatura iniţială, 10°C)	45	72	114	148	175	199	220	240	257	273
Temperatura la sfîrşitul comprimării adiabate (temperatura iniţială, 20°C)	56	84	128	162	191	216	238	258	276	293

Valorile uzuale pentru Z sînt cuprinse între 3 și 4. Cu ajutorul acestei recomandări se poate calcula numărul necesar de trepte de c. La sfîrșitul c. urmează, de obicei încă o răcire. Chiar în instalațiile în care este necesar aer comprimat cald, acesta nu este folosit chiar la ieșirea din compresor și nici nu este depozitat cald. În schimb, vehicularea aerului cu temperatură ridicată pe traseele care pleacă de la compresor dăunează etanșărilor, tubulaturilor din cauciuc, aparatelor de măsură și control. *Răcirea compresorului* este o variantă pentru realizarea presiunilor ridicate într-o singură treaptă sau într-un număr mai mic de trepte. Compresorul este prevăzut constructiv cu o manta de răcire prin care circulă un fluid, de exemplu apă rece sau un lichid care fierbe la temperatura peretelui compresorului. În alte variante, cilindrii prezintă o suprafață extinsă (aripioare, canale) care să permită răcirea cu aer, eventual insuflat de un ventilator). Se recomandă ultima variantă pentru compresoarele cu volume ale camerei de compresie sub 5 l. Ca fluide de răcire uzuale, pe lîngă apă se citează dioxidul de carbon, clorura de metil, freonii, dioxidul de sulf, soluții de clorură de calciu.

Randamente. Acestea caracterizează compresoarele și permit compararea lor. Sînt utilizate rapoarte de debite și randamente energetice (de putere).

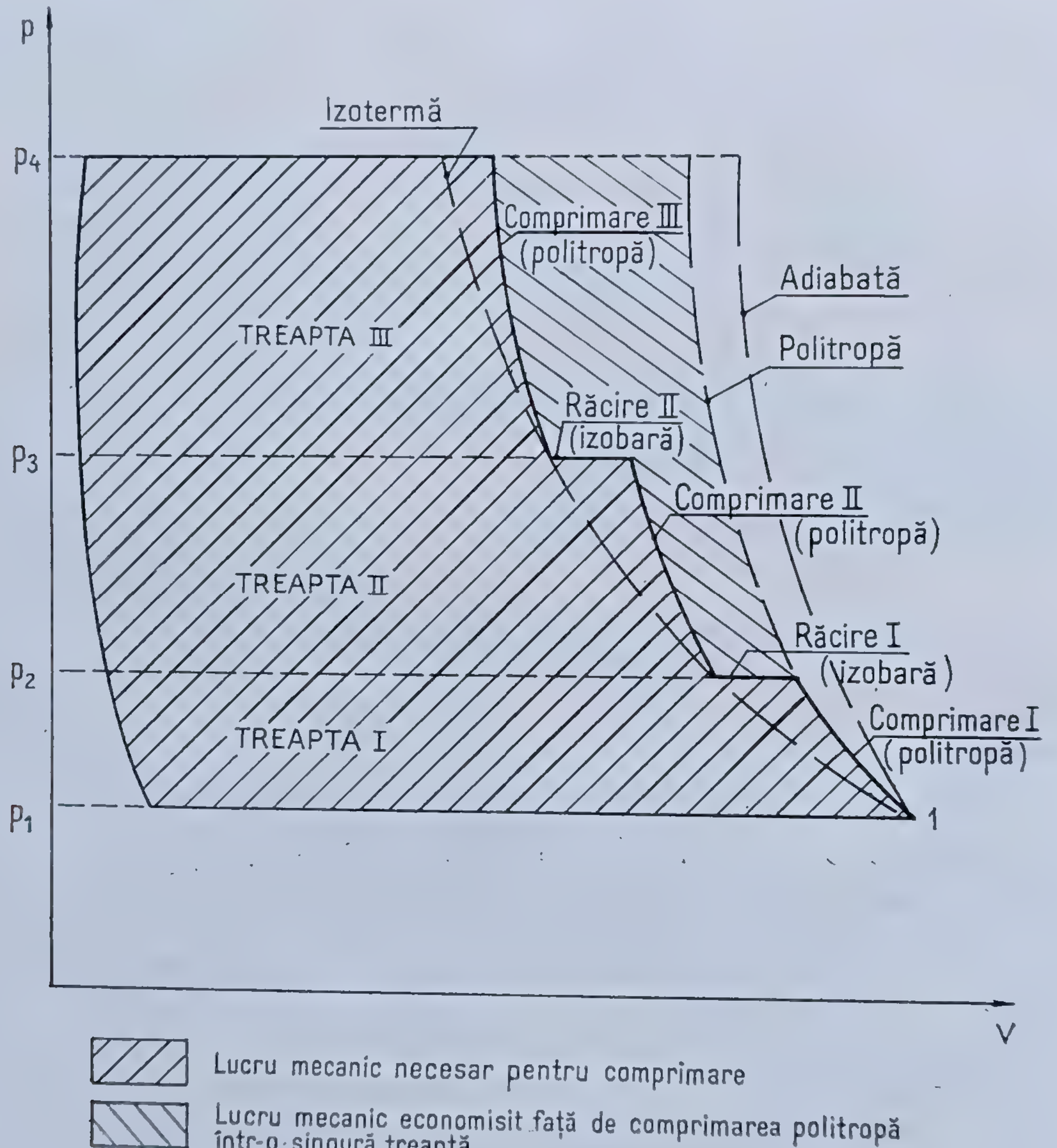


Fig. 4. Comprimarea în trepte.

Gradul de aspirație este

$$\lambda_a = \frac{\text{volum (debit) real aspirat}}{\text{volumul (debitul) calculat din cursa pistonului}}$$

Numărătorul acestui raport este mai mic decît numitorul datorită proceselor din spațiul mort, diferențelor de presiune la aspirație, temperaturii din cilindru superioară temperaturii gazului alimentat.

Randamentul de producție (coeficient de eficacitate a aspirației)

este

$$\lambda_a = \frac{\text{volum (debit) comprimat}}{\text{volum (debit) real aspirat}}$$

Raportul este subunitar din cauza neetanşeităţilor aparatului. *Gradul de utilizare* este

$$\lambda = \lambda_c \cdot \lambda_a$$

şi are valori peste 0,95 la compresoare cu o treaptă şi cca 0,90 la compresoare cu mai multe trepte.

Randamentele energetice (de putere) sînt rapoarte între puterile în diferite puncte, de la arborele maşinii care antrenează compresorul la arborele compresorului, puteri calculate pentru c. izotermă, adiabată, reală.

Analiza prezentată pentru compresoarele volumice cu piston se aplică şi altor aparate în care volume bine delimitate de gaz sînt comprimate şi apoi refulate (categoria de compresoare volumice din tabelul 1). V. şi *Pompe pentru lichide*.

TIPURI DE COMPRESOARE

Compresoare cu piston. În fig. 5 este prezentată schiţa unor compresoare cu mai multe trepte de c., indicîndu-se şi poziţia răcitoarelor intermediare. O clasificare a compresoarelor cu piston după poziţia axelor cilindrilor este dată în fig. 6. Asemenea aparate sînt de regulă acţionate de motoare sau maşini cu abur. Cilindrii sînt confecţionaţi din fontă sau oţel (pentru presiuni peste 5 MPa). Supapele sînt de obicei inelare. Se cere o atenţie deosebită în prelucrarea lor şi a scaunelor, pentru ca etanşarea să fie perfectă. Supapele sînt comandate de presiunea din cilindru (comanda prin arbori cu came este rar folosită). Pentru evitarea exploziilor reglarea debitelor nu se face în nici un caz prin închiderea conductei de refulare. Ungerea compresoarelor se face cu uleiuri obţinute din fracţii petroliere, cu punct de aprindere de cca 230°C la compresoarele răcite cu apă şi peste această valoare la cele răcite cu aer. Compresoarele pentru oxigen se ung cu amestecuri apă-glicerină. Lubrifianţii pot impurifica gazul comprimat (se instalează separatoare de picături la ieşirea din compresor). În fig. 7 sînt reprezentate cîteva diagrame ale compresoarelor cu piston care sugerează defecţiuni ale aparatelor.

Compresoarele cu diafragmă asigură etanşări perfecte. Sînt utilizate pentru presiuni foarte mari (1000 MPa) (v. *Pompe pentru lichide*).

Suflantele sînt dispozitive rotative al căror principiu de funcţionare rezultă din fig. 8, 9, 10, 11. Palete, lamele, pistoane rotative delimitează volume de gaze pe care le transportă spre secţiunea de presiune ridicată a instalaţiei.

Ventilatoarele servesc transportului gazelor. Sînt prevăzute cu rotoare cu palete de diferite forme. Se disting ventilatoare *axiale* (gazele sînt refulate de o elice, paralel cu axa rotorului) şi *radiale* (refularea se face la periferia rotorului spre o carcasă melcată care-l conduce spre conducta de evacuare). În funcţie de suprapresiunea realizată, ventilatoarele sînt arbitrar împărţite în aparate de joasă presiune (suprapresiuni sub 1000 Pa), de medie presiune (suprapresiuni între 1000—2000 Pa) şi de înaltă presiune (suprapresiuni peste 2000 Pa).

Exhaustoarele sînt ventilatoare utilizate ca aspiratoare de gaz (evacuarea aerului şi gazelor din hale, rezervoare etc.).

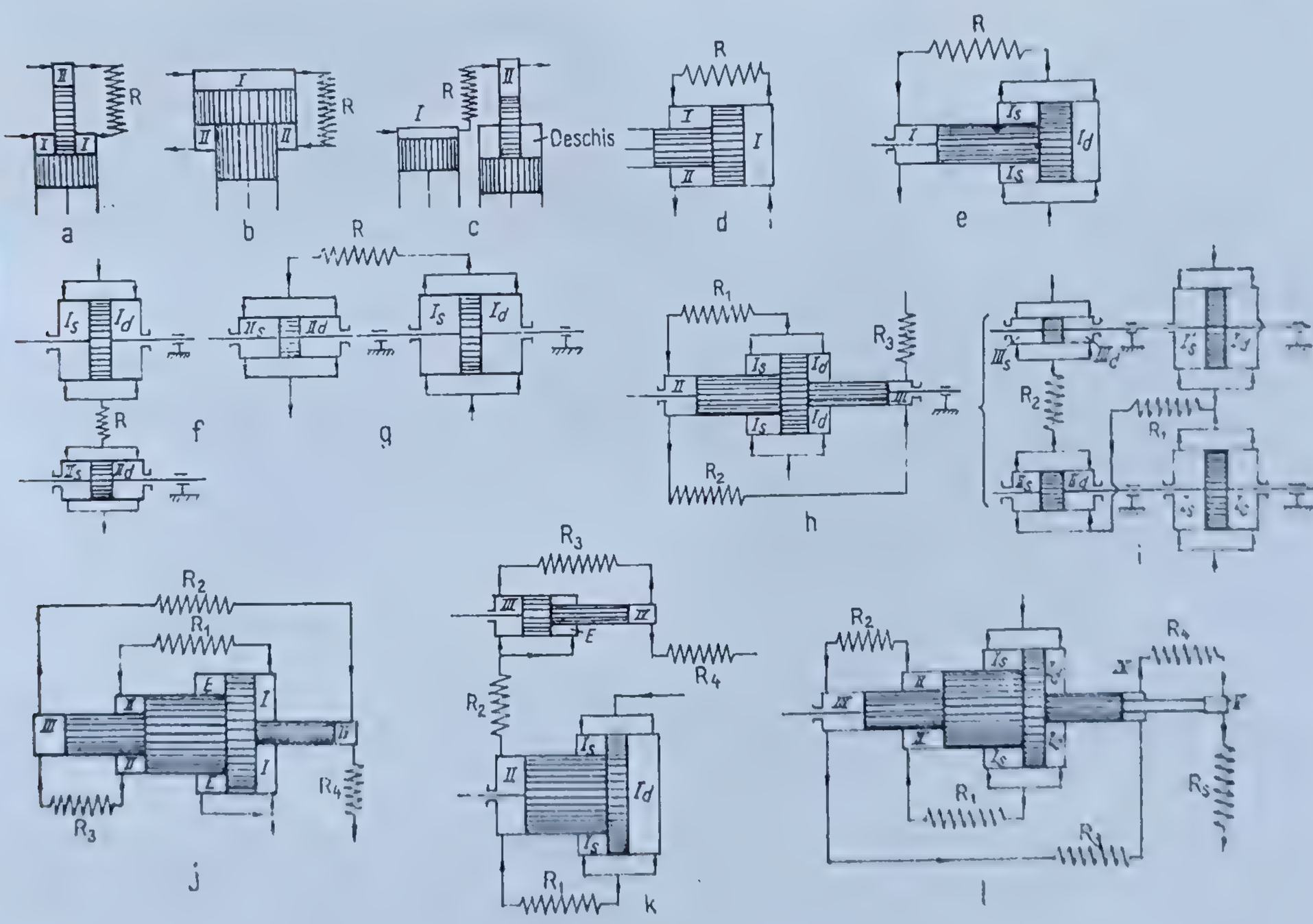


Fig. 5. Scheme de compresoare:
a, b, c — verticale cu două trepte; *d, e, f, g* — orizontale cu două trepte; *h, i* — cu trei trepte; *j, k* — cu patru trepte şi spaţiu de echilibrare; *l* — cu cinci trepte (treptele sînt notate cu cifre romane); R_1, R_2, ... — răcitoare.

este

$$\lambda_a = \frac{\text{volum (debit) comprimat}}{\text{volum (debit) real aspirat}}$$

Raportul este subunitar din cauza neetanşeităţilor aparatului. *Gradul de utilizare* este

$$\lambda = \lambda_c \cdot \lambda_a$$

şi are valori peste 0,95 la compresoare cu o treaptă şi cca 0,90 la compresoare cu mai multe trepte.

Randamentele energetice (de putere) sînt rapoarte între puterile în diferite puncte, de la arborele maşinii care antrenează compresorul la arborele compresorului, puteri calculate pentru c. izotermă, adiabată, reală.

Analiza prezentată pentru compresoarele volumice cu piston se aplică şi altor aparate în care volume bine delimitate de gaz sînt comprimate şi apoi refulate (categoria de compresoare volumice din tabelul 1). V. şi *Pompe pentru lichide*.

TIPURI DE COMPRESOARE

Compresoare cu piston. În fig. 5 este prezentată schiţa unor compresoare cu mai multe trepte de c., indicîndu-se şi poziţia răcitoarelor intermediare. O clasificare a compresoarelor cu piston după poziţia axelor cilindrilor este dată în fig. 6. Asemenea aparate sînt de regulă acţionate de motoare sau maşini cu abur. Cilindrii sînt confecţionaţi din fontă sau oţel (pentru presiuni peste 5 MPa). Supapele sînt de obicei inelare. Se cere o atenţie deosebită în prelucrarea lor şi a scaunelor, pentru ca etanşarea să fie perfectă. Supapele sînt comandate de presiunea din cilindru (comanda prin arbori cu came este rar folosită). Pentru evitarea exploziilor reglarea debitelor nu se face în nici un caz prin închiderea conductei de refulare. Ungerea compresoarelor se face cu uleiuri obţinute din fracţii petroliere, cu punct de aprindere de cca 230°C la compresoarele răcite cu apă şi peste această valoare la cele răcite cu aer. Compresoarele pentru oxigen se ung cu amestecuri apă-glicerină. Lubrifianţii pot impurifica gazul comprimat (se instalează separatoare de picături la ieşirea din compresor). În fig. 7 sînt reprezentate cîteva diagrame ale compresoarelor cu piston care sugerează defecţiuni ale aparatelor.

Compresoarele cu diafragmă asigură etanşări perfecte. Sînt utilizate pentru presiuni foarte mari (1000 MPa) (v. *Pompe pentru lichide*).

Suflantele sînt dispozitive rotative al căror principiu de funcţionare rezultă din fig. 8, 9, 10, 11. Palete, lamele, pistoane rotative delimitează volume de gaze pe care le transportă spre secţiunea de presiune ridicată a instalaţiei.

Ventilatoarele servesc transportului gazelor. Sînt prevăzute cu rotoare cu palete de diferite forme. Se disting ventilatoare *axiale* (gazele sînt refulate de o elice, paralel cu axa rotorului) şi *radiale* (refularea se face la periferia rotorului spre o carcasă melcată care-l conduce spre conducta de evacuare). În funcţie de suprapresiunea realizată, ventilatoarele sînt arbitrar împărţite în aparate de joasă presiune (suprapresiuni sub 1000 Pa), de medie presiune (suprapresiuni între 1000—2000 Pa) şi de înaltă presiune (suprapresiuni peste 2000 Pa).

Exhaustoarele sînt ventilatoare utilizate ca aspiratoare de gaz (evacuarea aerului şi gazelor din hale, rezervoare etc.).

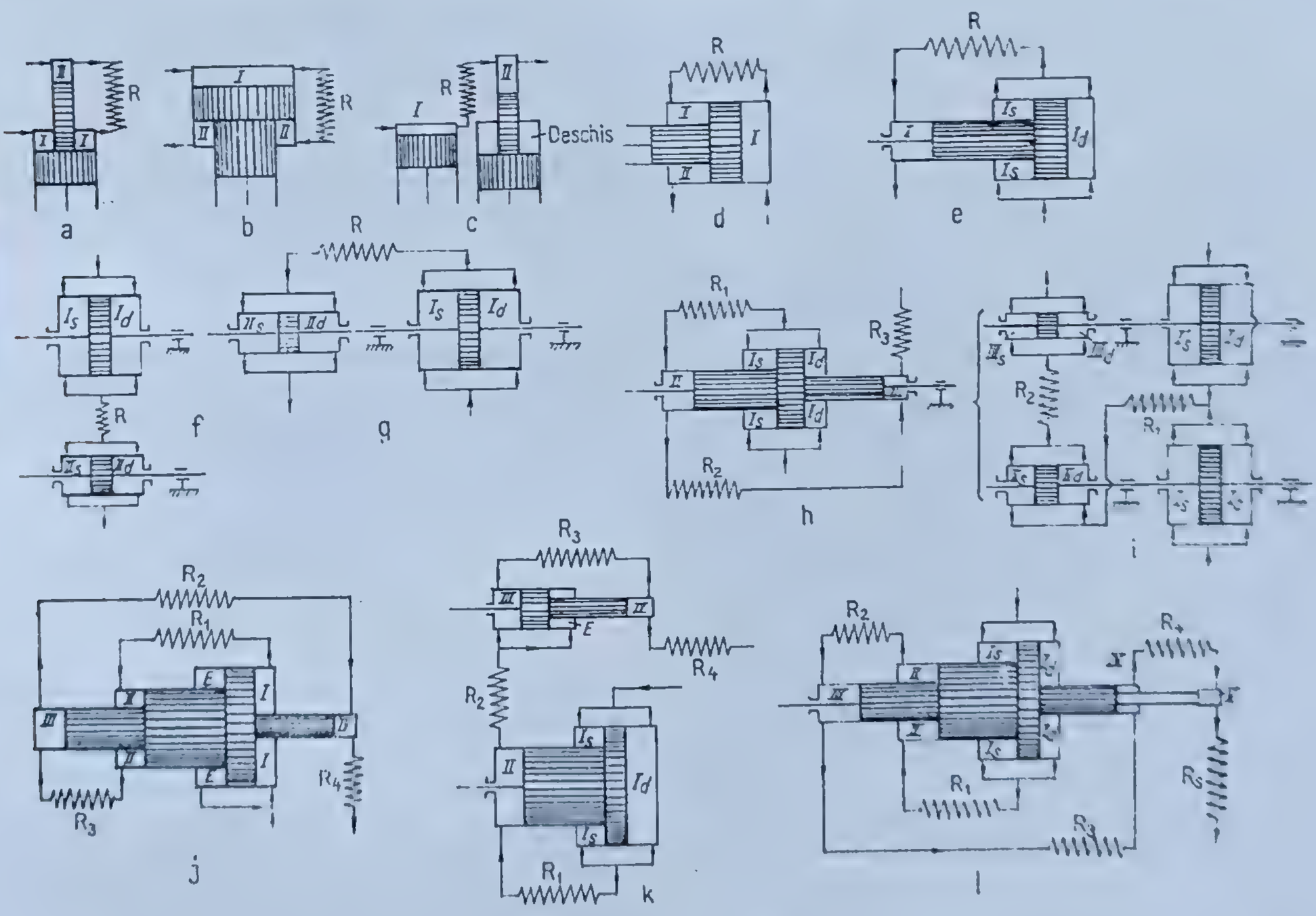


Fig. 5. Scheme de compresoare:
a, b, c — verticale cu două trepte; *d, e, f, g* — orizontale cu două trepte; *h, i* — cu trei trepte; *j, k* — cu patru trepte şi spaţiu de echilibrare; *l* — cu cinci trepte (treptele sînt notate cu cifre romane); R_1, R_2, ..., — răcitoare.

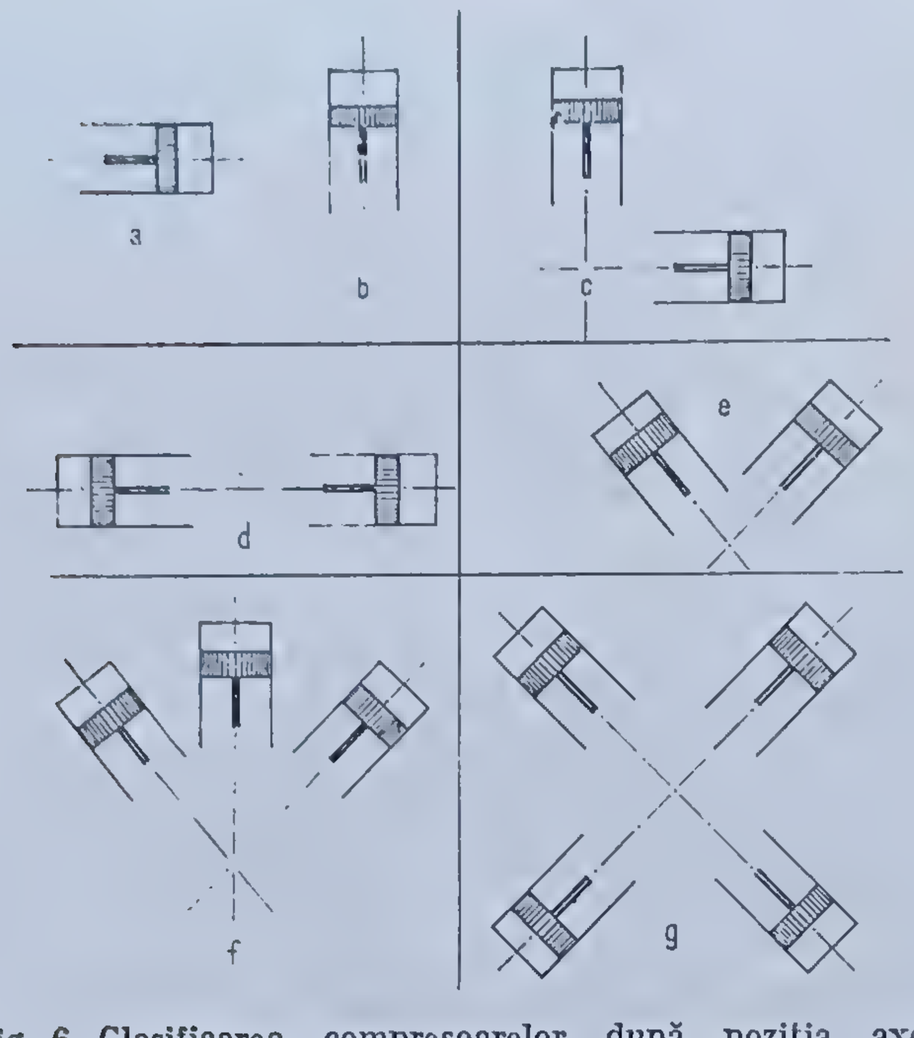


Fig. 6. Clasificarea compresoarelor după poziția axelor cilindrilor:
a — orizontali în linie; *b* — verticali în linie; *c* — în unghi; *d* — boxer; *e* — în V; *f* — în W; *g* — în stea.

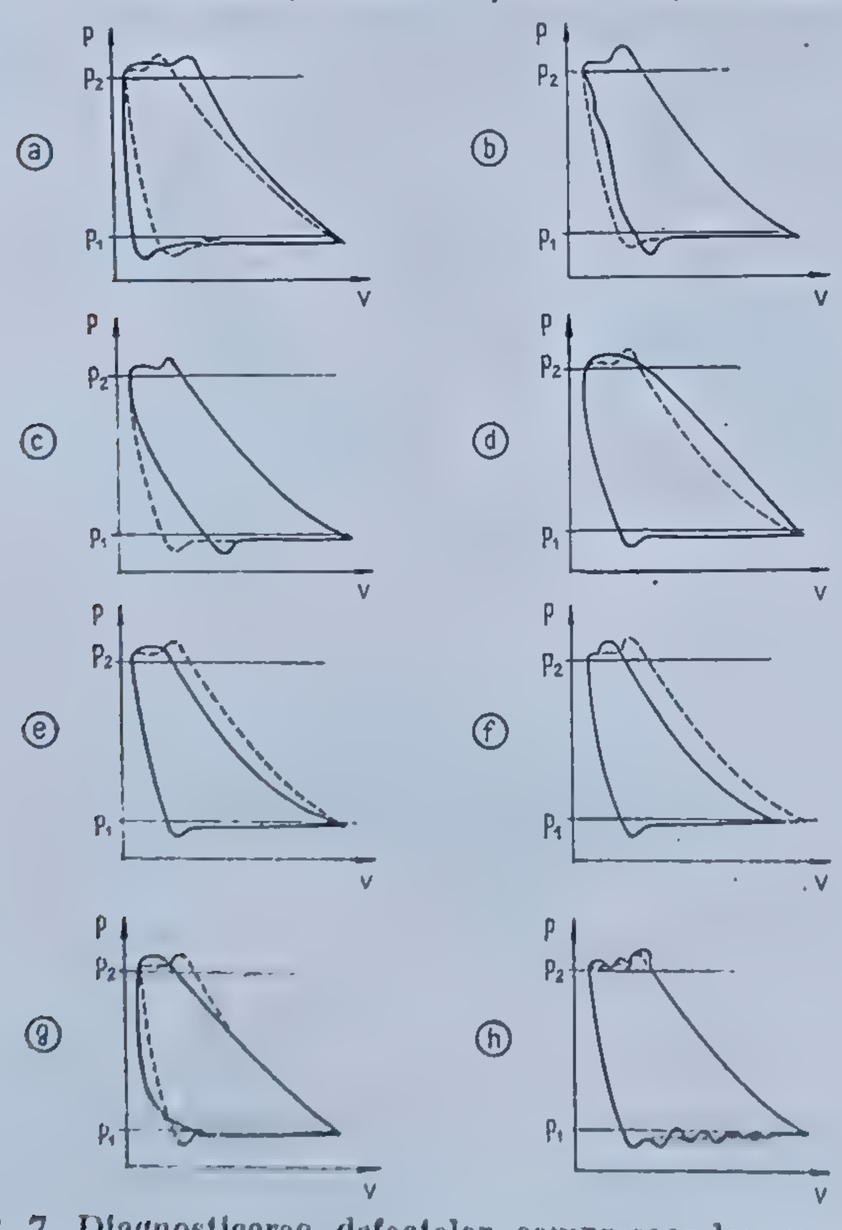


Fig. 7. Diagnosticarea defectelor compresoarelor cu piston pe diagrama *p—V*:
- - - - - diagrama corectă; ——— diagrama efectivă; *a* — răcire defectuoasă a cilindrului; *b* — supapa de refulare nu se închide bine; *c* — vaporii intră umezi în compresor; *d* — neetanșeități, eventual la refulare; *e* — scaunul supapei de aspirație defect; *f* — discul supapei de aspirație defect; *g* — segmenții nu etanșează; *h* — resorturile supapelor necorespunzătoare.

Turbocompresoarele centrifuge sînt în principiu ventilatoare cu mai multe trepte montate pe un același arbore (fig. 12). Raportul de comprimare este relativ mic (cca 1,025 pentru hidrogen, cca 1,4 pentru aer), ceea ce duce la un număr

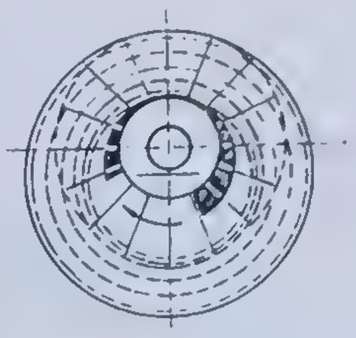


Fig. 8. Suflantă cu inel lichid.

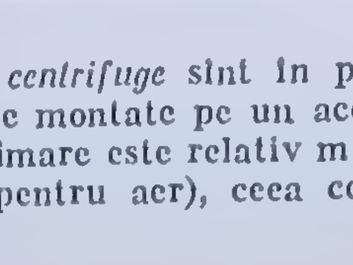


Fig. 9. Suflantă cu tambur și lamele culisante în rotor.

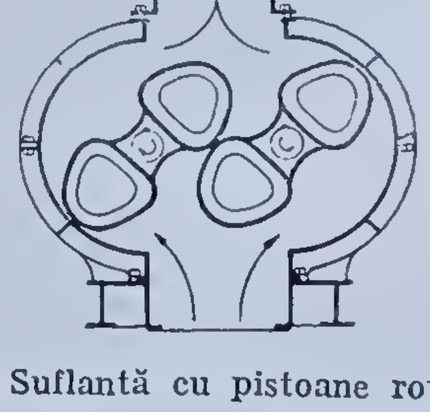


Fig. 10. Suflantă cu pistoane rotative.

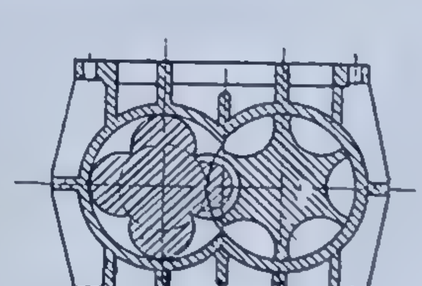


Fig. 11. Suflantă elicoidală.

mare de trepte. Vitezele gazelor ating cca 200 m/s la turații de 12 000 rot/min. Aparatele sînt prevăzute cu posibilități de răcire intermediară. Avantajele folosirii lor rezidă în debitele mari vehiculate (pînă la 425 000 m³/h), presiunile ridicate (10 MPa), absența contaminării gazelor comprimate cu ulei lubrifiant. Dezavantajul principal este existența unei limite inferioare a debitului sub care apare așa-numita „*undă de remu*“ (pulsații între gazul din compresor și cel din conducta de refulare). Dispozitive mecanice pot reduce valoarea limitei inferioare, mărind versatilitatea aparatelor. Turbocompresoarele axiale sînt folosite la presiuni relativ joase și debite mari. Față de construcțiile centrifuge, ele sînt mai compacte și prezintă randamente superioare. Turbocompresoarele pot fi acționate electric, cu turbine cu gaze sau cu abur, ceea ce are un efect favorabil în balanța energetică a instalațiilor. Aburul folosit la antrenare este utilizat în alte segmente ale instalației tehnologice. Pe această cale se reduce consumul energetic la fabricarea amoniacului de la cca 700 kWh/t, la sub 100 kWh/t. Prin producția mare la nivel mondial (cca 50 milioane t), sinteza amoniacului este un proces tipic de înaltă presiune. Fabricile de amoniac

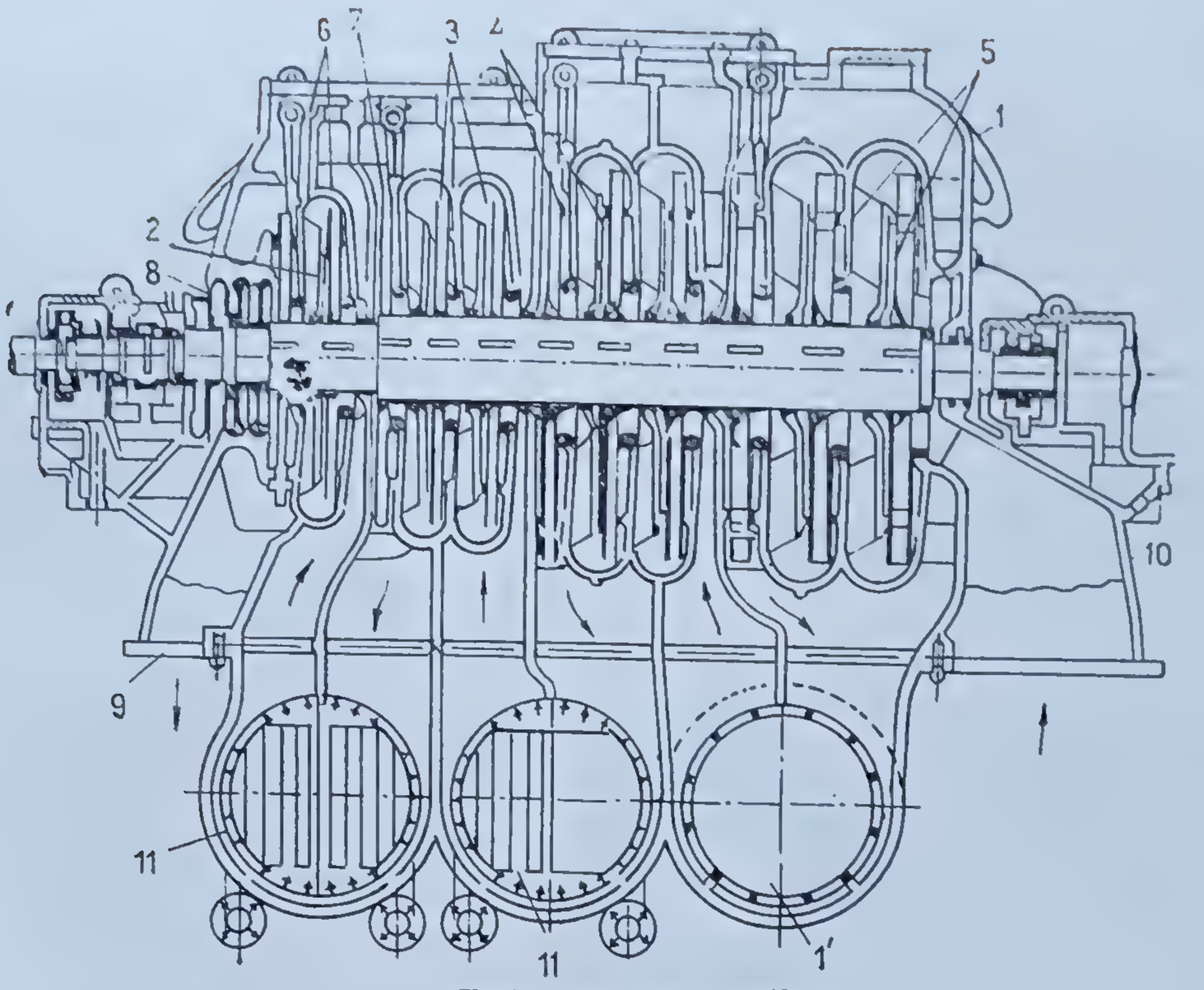


Fig. 12. Turbocompresor centrifug:
1 — carcasă; *2*, *3*, *4*, *5* — rotoare; *6*, *7* — statoare; *8* — etanșare; *9* — evacuare; *10* — aspirație; *11* — răcitoare.

folosesc turbocompresoare pentru procesele de sinteză la presiuni joase și medii și compresoare cu piston pentru sinteza la presiune înaltă. Hidrogenul produce mari neajunsuri instalațiilor de c. prin problemele de etanșeitate, atacul chimic al materialelor compresoarelor (decarburarea aliajelor de fier la temperaturi ridicate) și prin riscul incendiilor. Clorul lichid este obținut în instalații ce utilizează pompe cu inel lichid de acid sulfuric sau compresoare cu piston cu lubrificație cu acid sulfuric sau fără ungere (segmenți din grafit). La fabricarea polietenei de densitate mică sînt folosite compresoare cu piston deoarece capacitățile reduse nu justifică instalarea turbocompresoarelor.

Notații:

P — presiune, Pa
V — volum, m^3
n — exponent politrop
T — temperatură, K
l — lucru mecanic, J
R — constanta gazelor
M — exponent adiabat

Bibl.: Stamatescu, C., Tașcă, D. și Grigoriu, M., *Compresoare volumetrice*, Ed. Tehnică, București, 1965; Grassmann, P., *Physical Principles of Chemical Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1971; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1984

COMPUȘI CLUSTER, specii care conțin cel puțin trei atomi metalici legați prin interacții directe metal-metal, dispuși într-un aranjament triunghiular sau, în general, poliedric. Progresele realizate în ultimii ani în chimia c.c. confirmă ideea că din multe puncte de vedere, un c.c. este asemănător unei suprafețe metalice. Datorită acestui fapt, c.c. reprezintă modele care permit studiul unor proprietăți metalice și, în special, al fenomenelor de suprafață (aranjamente atomice și activitatea catalitică) în condiții mult mai simple decît metalele însele. Totodată c.c. participă la o serie de reacții care nu sînt caracteristice compușilor coordinativi ai metalelor respective. Datorită complexității domeniului, descrierea și interpretarea proprietăților acestor compuși impune introducerea unor concepte noi. Pe de altă parte, determinările structurale efectuate asupra c.c., în special a celor care conțin un număr mare de atomi metalici, au pus în evidență o gamă variată de geometrii noi, neîntîlnite în alte combinații ale metalelor respective. C.c. se caracterizează printr-o diversitate foarte mare de tipuri, generată de posibilitățile relativ mari de modificare a naturii și numărului atomilor metalici și a naturii liganzilor. Pentru clasificarea acestor compuși se poate alege, drept criteriu, natura lor, din punct de vedere al diversității metalelor componente: homeo-, respectiv heteronucleari. În cadrul fiecărei categorii, c.c. se pot diferenția în funcție de numărul atomilor metalici prezenți, și anume: tri-, tetra-, penta-, hexa- etc. nucleari. Pentru categoria c.c. heteronucleari, pe lîngă numărul total al atomilor metalici, apare ca posibilitate de diferențiere și diversitatea acestora ca natură, de exemplu: două metale diferite, trei etc. Din acest punct de vedere se poate menționa faptul că pînă în momentul de față cea mai mare diversitate este realizată în specii conținînd trei atomi metalici diferiți, de exemplu $[FeCo_3(CO)_{12}AuPPh_3]$. Din datele publicate în literatura de specialitate rezultă că frecvența cea mai mare revine c.c. tetranucleari, după care urmează speciile trinucleare. Numărul compușilor care conțin cinci, respectiv șase atomi metalici este foarte mic, iar semnalarea speciilor cu un număr mai mare de atomi metalici este de dată foarte recentă. Datorită tendinței unice a metalelor tranziționale în stări de oxidare relativ joase de a forma legături metal-metal, practic, întreaga chimie a c.c. este aceea a compușilor metalelor tranziționale în stări de oxidare inferioare. După

frecvenţa cu care apar în astfel de compuşi metalele tranziţionale pot fi aranjate în următoarea serie : Fe > Co > Os > > Ru > Pt > Ni > Rh > Re > Mo > W > Mn > Ir > > Cr ≃ Cu ≃ Au > Pd > Ta > Ti > Zr, V, Tc.

Metode generale de obţinere. Etapa cheie în sinteza **c.c.**, este generarea unor specii coordinativ nesaturate, care, în absenţa altor sisteme donoare putînd, funcţiona ca liganzi, se pot stabiliza numai prin reacţii de condensare. Datorită acestui fapt condensarea speciilor coordinativ nesaturate reprezintă una dintre cele mai importante metode de obţinere a **c.c.** Deoarece specii coordinativ nesaturate pot fi generate termic, fotochimic sau chimic, diversitatea metodelor de obţinere a **c.c.** ce se bazează pe condensarea unor astfel de specii este mare. Prin piroliza unor compuşi simpli, de exemplu $Fe(CO)_5$, sau a unor **c.c.**, de exemplu $M_3(CO)_{12}$ (M = Ru, Os), au fost obţinute specii care conţin un număr mare de atomi metalici. O metodă asemănătoare poate fi folosită pentru obţinerea **c.c.** heteronucleari, de exemplu reacţia între două specii monomere diferite :

$$H_2Os(CO)_4 + Pt(PPh_2Me)_4 \xrightarrow[3\,zile]{25^\circ C} Os_2Pt(CO)_7(PPh_2Me)_3$$

Altă variantă a metodei constă în piroliza **c.c.** în prezenţa monomerilor, dimerilor sau a altor compuşi **c.c.** conform reacţiilor :

$$2Ru_3(CO)_{12} + Fe(CO)_5 \rightarrow Fe_2Ru(CO)_{12} + FeRu_2(CO)_{12} +$$
$$+ H_2FeRu_3(CO)_{13}$$

$$Ru_3(CO)_{12} + Os_3(CO)_{12} \rightarrow Ru_2Os(CO)_{12} + RuOs_2(CO)_{12}$$

Piroliza combinaţiei $Ru_3(CO)_{12}$ într-un solvent protic, cum este etanolul, conduce la speciile hidrură $H_4Ru_4(CO)_{12}$ şi $H_2Ru_4(CO)_{13}$, în timp ce, într-un solvent de tip hidrocarbură saturată, piroliza aceluiaşi compus conduce la specia carbură $Ru_6(CO)_{17}C$. Deşi obţinerea pe cale fotochimică a speciilor coordinativ nesaturate ar putea oferi mari posibilităţi în acest domeniu, datele existente sînt extrem de limitate. În acest sens poate fi menţionată obţinerea unui **c.c.** prin fotoliza unui amestec de metalcarbonil, conform reacţiei :

$$M_2(CO)_{10} + Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} [MFe_2(CO)_{12}]^- ; M=Tc, Re$$

O tehnică strîns legată de cea a pirolizei este adiţia speciilor coordinativ nesaturate. Astfel, prin reacţia unor specii coordinativ nesaturate ale platinei (0) cu specii de tipul $H_2Os(CO)_4$ se pot obţine **c.c.** heterometalici, conform reacţiei :

$$H_2Os(CO)_4 + Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2 \rightarrow OsPt_2(CO)_5(PPh_3)_3 ;$$

$$R = C_6H_5$$

Altă categorie de metode, cunoscute sub denumirea de condensări redox, se bazează pe condensarea a două specii în stări de oxidare diferite (metilcarbonili anionici şi neutri), conform reacţiilor :

$$[Mn(CO)_5]^- + Fe(CO)_5 \rightarrow [MnFe_2(CO_{12})]^-$$

$$[Co(CO)_4]^- + FeRu_2(CO)_{12} \rightarrow [CoFeRu_2(CO)_{13}]^-$$

O metodă importantă de obţinere a **c.c.** se bazează pe folosirea unor liganzi care au proprietatea de a funcţiona ca punte între mai mulţi atomi metalici, inducînd astfel formarea unor agregate de tip cluster. Dintre aceştea pot fi menţionate sistemele : RN, RP, RC, sulful, acetilena, compuşi azo, SO_2, ca şi o serie de elemente, cum sînt : bor, aluminiu, galiu, indiu, fosfor şi arsen. Folosind această metodă s-au obţinut, în condiţii deosebit de blînde, o serie mare de compuşi de tipul : $Co_3(CO)_9(\mu_3-E)_2$(E = Al, CR, CX, GeR, P, As, Pb, S, Se, PR, SR), ca şi $Fe_3(CO)_9(\mu_3-E)_2$(E = S, Se, Te, NR, PR).

C.c. se mai pot obţine prin reducerea sărurilor simple ale metalelor, în prezenţă de monoxid de carbon sau liganzi similari. Drept reducători au fost folosite pulberi metalice cum sînt cupru, cadmiu, zinc (ce funcţionează ca acceptori de halogeni), monoxidul de carbon, hidrogenul, un metalcarbonil, care funcţionează atît ca agent reducător, cît şi ca sursă de monoxid de carbon. Pe măsură ce numărul **c.c.** creşte este de aşteptat ca sinteza acestora să folosească drept materie primă **c.c.** însuşi.

Aspecte structurale. Pînă nu demult se considera că cele mai frecvente aranjamente ale atomilor metalici în **c.c.** sînt de tip triunghiular, tetraedric, respectiv octaedric. În ultima perioadă însă au fost descrise structuri moleculare neobişnuite atît pentru compuşii cu patru, cinci sau şase atomi metalici, cît mai ales pentru cei care conţin un număr mai mare de atomi. Cele mai simple sisteme trimetalice cu structură triunghiulară sînt specii de tipul $M_3(CO)_{12}$(M = Fe, Ru, Os) de la care prin substituţia liganzilor CO se pot obţine alţi derivaţi conţinînd aceeaşi unitate structurală M_3. Alt tip de **c.c.** trimetalici sînt aceia ce conţin liganzi care funcţionează ca punte triplă de forma $Co_3(CO)_9X$ (X = S, Se, PR, PS) (fig. 1). Dintre **c.c.** trinucleari heterometalici pot fi menţionate speciile $FeCo_2(CO)_9X$ (X = S, Se sau Te) a căror structură este asemănătoare cu cea stabilită pentru speciile $Co_3(CO)_9X$.

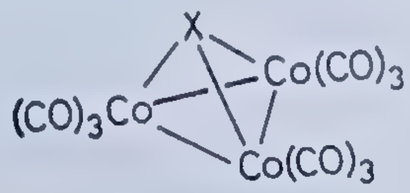


Fig. 1.

În categoria **c.c.** trinucleari sînt cuprinse, de asemenea, trihalogenurile de reniu, ReX_3 (X = Cl, Br), care, în realitate, sînt trimeri cu formula moleculară Re_3X_9, unde cei trei atomi de reniu sînt dispuşi în vîrfurile unui triunghi echilateral. Unităţile structurale Re_3X_9 se caracterizează printr-o stabilitate foarte mare, care se reflectă în faptul că acestea se menţin chiar în faza de vapori şi se regăsesc într-o serie de anioni complecşi. **C.c.** tetranucleari pot adopta o diversitate relativ mare de structuri moleculare de la tetraedru la dreptunghi, cel mai frecvent aranjament al atomilor într-un astfel de compus fiind cel tetraedric. O structură tetraedrică regulată a fost stabilită pentru speciile $M_4(CO)_{12}$(M = Co, Rh, Ir), ca şi pentru $Co_2Ir_2(CO)_{12}$. Pentru metalele tranziţionale care preced grupa VIII B, creşterea numărului de liganzi carbonil are ca efect destabilizarea din punct de vedere steric a **c.c.** cu structură tetraedrică. Prezenţa unor liganzi organici, ca acetilene şi alene poate induce deschiderea tetraedrului conducînd la o structură care se reprezintă ca un romb îndoit, cunoscută ca structură de tip „butterfly". O structură de tetraedru „deschis", în sensul menţionat, a fost observată întîia oară în compuşi ai cobaltului cu acetilena şi stabilită apoi pentru o serie de compuşi ai ruteniului conţinînd olefine, cum sînt : $Ru_4(CO)_{10}(C_{12}H_{16})$ şi $Ru_4(CO)_{11}(C_6H_{10})$, ca şi pentru compusul heteronuclear $Pt_2Co_2(CO)_8(PPh_3)_2$, a căror structură este reprezentată în fig. 2. Ruperea mai departe a legăturilor

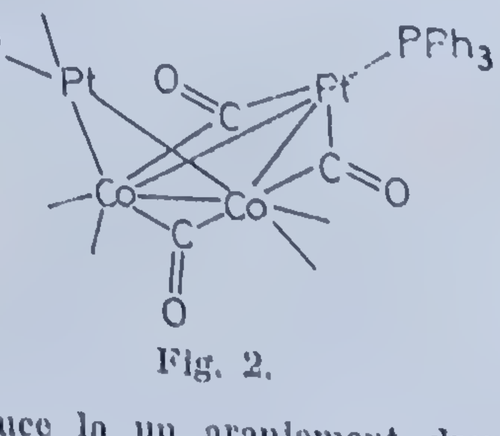


Fig. 2.

metal-metal conduce la un aranjament dreptunghiular al atomilor metalici, cum s-a stabilit pentru combinaţia

$Co_4(CO)_{10}X_2$ (X = S, Se, PPh_3). Numărul **c.c.** pentanucleari este relativ redus. Determinările structurale efectuate asupra acestora au condus la concluzia că geometriile realizate în astfel de sisteme sînt piramida tetragonală și bipiramida trigonală. Pentru multe metale tranziționale, în special din prima serie, **c.c.** pentametalici au putut fi stabilizați sub forma speciilor carbură sau a speciilor heterometalice. Dintre acestea pot fi menționate combinațiile $M_5C(CO)_{15}$ (M = Fe, Ru, Os), care adoptă o structură de tip piramidă tetragonală (fig. 3) ca și combinațiile $[M_2Ni_5(CO)_{16}]^{2-}$ (M = Cr, Mo, W), $[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$ și $Os_5(CO)_{16}$, ce prezintă o structură de tip bipiramidă trigonală (fig. 4).

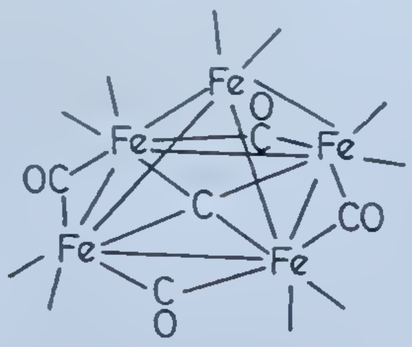


Fig. 3.

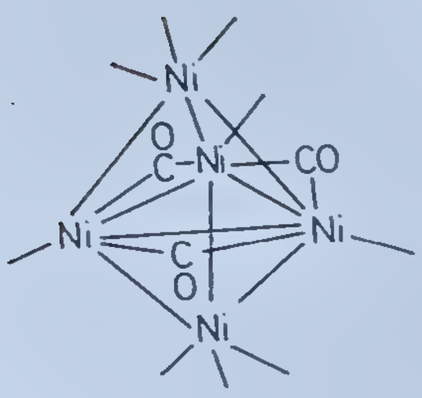


Fig. 4.

Dintre structurile realizate în compuși **c.c.** hexanucleari pot fi menționate: structura octaedrică, care reprezintă aranjamentul cel mai frecvent pentru astfel de specii, ca și structura de tip prismă trigonală. Dintre **c.c.** hexanucleari se menționează combinațiile $[M_5N(CO)_{15}]^-$(M = Co, Rh), care reprezintă primii compuși de acest tip conținînd un atom de azot interstițial. Aceste combinații sînt asemănătoare, din punct de vedere structural, cu speciile carbură analoge $M_6C(CO)_{15}$(M = Co, Rh). În categoria **c.c.** hexanucleari sînt cuprinse, de asemenea, o serie de halogenuri metalice, ce corespund formulei minimale MX_2, dar care în realitate sînt niște hexameri. Astfel, dihalogenurile de molibden și wolfram, MX_2, (X = Cl, Br, respectiv I) conțin ca unitate structurală ionul $[M_6X_8]^{4+}$, a cărui structură poate fi descrisă ca formată dintr-un octaedru de atomi metalici, înscris într-un cub în ale cărui vîrfuri se găsesc atomi de halogen. **C.c.** ce conțin un număr mai mare de atomi metalici prezintă o importanță deosebită nu numai în ceea ce privește compoziția lor mai puțin obișnuită, dar mai ales în particularitățile lor structurale și în reactivitatea lor. Astfel de specii pun în evidență o varietate de geometrii noi, majoritatea stabilizate prin prezența atomilor interstițiali. Datele structurale semnalate pentru acești compuși sînt relativ limitate, nefiind posibilă o sistematizare din acest punct de vedere. Dintre **c.c.** care fac parte din această categorie pot fi menționate speciile: $Os_7(CO)_{21}$, $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$, $Rh_8C(CO)_{19}$, $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{3-}$, $[Rh_{13}(CO)_{24}H_3]^{2-}$. Ultimele două combinații prezintă o structură asemănătoare structurilor compacte ale metalelor în stare pură.

Reactivitate. Studiul reactivității **c.c.** ocupă un loc deosebit în cercetarea acestora. Deși sînt semnalate o serie de reacții cu caracter general și se conturează unele tendințe în reactivitatea **c.c.**, acestea sînt totuși limitate, ceea ce se reflectă, în primul rînd, în faptul că specii analoage prezintă diferențe mari în comportarea lor din acest punct de vedere. Pe de altă parte, gradul înalt de delocalizare caracteristic acestor compuși implică o polarizabilitate mare, ceea ce face ca majoritatea relațiilor care s-ar putea stabili între reactivitatea și particularitățile **c.c.** să nu fie suficient de clare. Un element suplimentar de complexitate în comportarea acestor compuși constă în faptul că, datorită energiei lor scăzute, în unele sisteme, legăturile metal-metal se pot desface și reface cu o ușurință surprinzătoare, după cum indică și reacția:

$$[Fe_4(CO)_{13}]^{2-} \underset{t\text{-}BuO^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} [Fe_4(CO)_{13}H]^-$$

structură tetraedrică (șase legături Fe—Fe) — structură de tip „butterfly" (cinci legături Fe—Fe)

De asemenea, există dovezi experimentale care indică modificări esențiale în proprietățile electrice ale moleculei de monoxid de carbon în condițiile în care aceasta funcționează ca ligand în **c.c.**, față de comportarea moleculei în stare liberă, modificări cu implicații deosebite asupra reactivității acestor compuși. **C.c.** participă la numeroase reacții fără distrugerea scheletului metalic. Dintre acestea pot fi menționate reacțiile: de substituție, redox, de adiție oxidativă, catalitice. **C.c.** ai metalelor tranziționale din prima serie (fier și în special cobalt) se caracterizează printr-o stabilitate mai redusă, ceea ce se reflectă, în primul rînd, în faptul că reacțiile acestora cu sisteme care posedă proprietăți nucleofile (CO, fosfine și baze Lewis înrudite, compuși organici nesaturați și agenți reducători) sînt însoțite de un proces de degradare parțială a scheletului metalic.

Reacții de substituție. Majoritatea studiilor privind reactivitatea **c.c.** se referă la reacțiile de substituție a liganzilor, folosind, în general, sisteme care conțin ca atomi donori elemente din grupa V A. Substituția liganzilor carbonil în compuși de tipul $Co_4(CO)_{12}$ și $Rh_4(CO)_{12}$ cu fosfine terțiare, fosfiți și izonitrili se realizează foarte ușor, pînă la specia trisubstituită, conform reacțiilor:

$$M_4(CO)_{12} \xrightarrow{L} M_4(CO)_{11}L \xrightarrow{L} M_4(CO)_{10}L_2 \xrightarrow{L} M_4(CO)_9L_3$$

Posibilitatea obținerii derivaților tetrasubstituiți trebuie asociată atît cu factori sterici, cît și electronici. Astfel, în **c.c.** tetranucleari, un control steric important în reacția de substituție cu fosfine terțiare a fost observat, în general, numai în cea de a patra etapă a substituției. Datorită acestui fapt obținerea derivaților tetrasubstituiți necesită condiții mult mai severe, care fac ca degradarea **c.c.** să devină importantă. Pe de altă parte, fosfiții și difosfinele care funcționează ca agenți de chelare permit obținerea unor derivați cu grad de substituție avansat. Deși formarea unor astfel de specii poate fi controlată de factorul steric, bazicitatea scăzută a fosfitului, respectiv efectul de cușcă introdus de difosfine, pare, mult mai probabil, să fie determinantă pentru comportarea menționată. Datorită proprietăților lor acceptoare mai bune și cerințelor lor sterice mai reduse, izonitrilii pot substitui un număr mai mare de liganzi CO decît fosfinele și, în același timp, induc un grad mai redus de degradare a scheletului metalic. Datorită acestui fapt folosind izonitrili a fost posibilă obținerea unor derivați pentasubstituiți, de exemplu $Co_4(CO)_7(tBuNC)_5$. Pe lîngă reacțiile de substituție cu baze Lewis, **c.c.** reacționează cu substanțe organice nesaturate. Acest tip de reacții oferă o serie de aspecte noi datorită faptului că hidrocarburile cu legături duble și triple prezintă mai multe posibilități de reacție, ca o consecință a transformărilor pe care acestea le pot suferi, transformări induse de cluster. Astfel, dacă în unele cazuri substituția are loc prin hidrocarbura nemodificată există multe situații în care **c.c.** induce reacții ale olefinelor, anterior substituției. Pe această comportare se bazează folosirea **c.c.** în procese catalitice, cum sînt: hidrogenarea, izomerizarea și oligomerizarea. Acest lucru a stimulat cercetarea unui număr mare de reacții

de acest tip în scopul elucidării mecanismului de reacție. De exemplu, combinația $Ru_3(CO)_{12}$ induce o serie de reacții ale olefinelor înainte ca acestea să fie legate, și anume reacții de hidrogenare, de transfer al hidrogenului, ca și de închidere a ciclului.

Reacțiile de adiție oxidativă la care participă **c.c.** reprezentate prin ecuația :

$$Os_3(CO)_{12} + H_2Y \rightarrow H_2Os_3(CO)_9Y + 3\ CO$$

pot fi generalizate pentru o gamă largă de substraturi H_2Y, cum sînt : etena, benzen, olefine ciclice, alchil- și aril-fosfine, anilină și H_2S. În toate cazurile menționate se obțin compuși asemănători structural, în care ligandul Y funcționează ca punte triplă. Cea mai simplă reacție de acest tip între etenă și speciile $M_3(CO)_{12}$ (M = Ru, Os), conduce conform reacției anterioare la speciile $H_2M_3(CO)_9(C{=}CH_2)$, iar în cazul etenelor substituite la compuși izomeri de forma $H_2M_3(CO)_9(C_2R_2)$, cu structurile reprezentate în fig. 5 și 6. Prima etapă

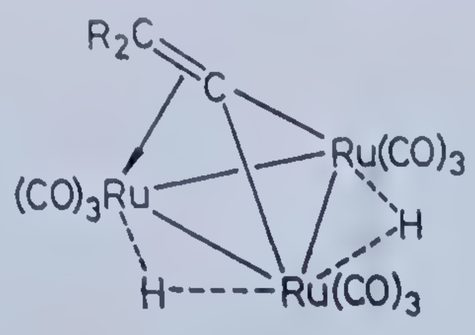


Fig. 5.

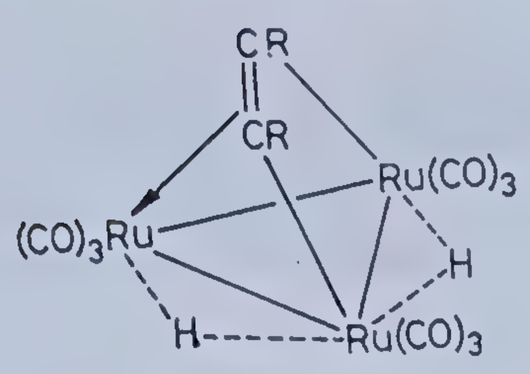


Fig. 6.

în aceste reacții de adiție oxidativă, care ar fi de așteptat să conducă la specii de tipul $HOs_3(HY)(CO)_{10}$, a fost pusă în evidență prin izolarea acestor specii pentru cazurile în care H_2Y este anilina sau piridina. În multe cazuri, reacția **c.c.** cu acetilene nu se oprește la etapele menționate, ci poate avea loc incorporarea a două sau mai multe molecule de acetilenă. Uneori poate avea loc trimerizarea acetilenei la benzen, iar incorporarea a două molecule de acetilenă poate să conducă la **c.c.** de tipul metalciclopentadiene. O caracteristică a unui număr mare de **c.c.** este ușurința cu care aceștia pot fi hidrogenați, reacție care poate fi privită ca o adiție oxidativă a hidrogenului, de exemplu :

$$FeRu_3H_2(CO)_{13} + H_2 \rightarrow FeRu_3H_4(CO)_{12} + CO$$

C.c. reacționează, de asemenea, cu monoxidul de carbon în condiții blinde, conform reacției :

$$FeRu_3H_4(CO)_{12} + CO \rightarrow FeRu_3H_2(CO)_{13} + H_2$$

care poate fi privită ca o reacție inversă celei de adiție a hidrogenului și reprezintă un exemplu de eliminare reductivă a acestuia.

C.c. substituiți cu olefine sînt hidrogenați în condiții blinde atît la metal, cît și la ligandul olefină. Astfel, combinația $HRu_3(CO)_9C_8H_{11}$ este convertită la $H_2Ru_3(CO)_9C_8H_{12}$, iar combinația $H_2Os_3(CO)_9(C{=}CH_2)$ conduce la $H_3Os_3(CO)_9(CCH_3)$.

Reacții de tip redox. **C.c.** pot participa, de asemenea, la procese de acceptare și eliminare de electroni. Transferul de electroni la și de la **c.c.** determină modificări structurale relativ mici, datorită faptului că legătura metal-ligand nu este afectată. Cercetări electrochimice efectuate asupra unor compuși de acest tip au confirmat această comportare și au condus la izolarea de specii cationice, respectiv anionice. Astfel, s-a stabilit că reducerea sistemelor de acest tip implică formarea de anioni, de exemplu :

$$Fe_4(CO)_4Cp_4 \xrightarrow[+e]{-1,3\ V} [Fe_4(CO)_4Cp_4]^-$$

iar oxidarea care se produce, de asemenea în etape, conduce la formarea unor specii cationice, de exemplu :

$$Fe_4(CO)Cp_4 \xrightarrow[-e]{0,32\ V} Fe_4(CO)_4Cp_4]^+ \xrightarrow[-e]{1,08\ V} [Fe_4(CO)_4Cp_4]^{2+}$$

Speciile de tip cationic se caracterizează printr-o stabilitate foarte scăzută și o tendință pronunțată spre disproporționare. Altă metodă de reducere se bazează pe reacția **c.c.** cu baze puternice cum sînt OH^- sau OR^-. În acest caz, reacția primară este atacul nucleofil la atomul de carbon al unei grupări carbonil terminale, cu formarea unei grupări carboalcoxi, conform reacției :

$$M_4(CO)_{12} + OR^- \rightarrow [M_4(CO)_{11}(COOR)]^- \ (M = Co, Rh, Ir)$$

Prin reacție cu hidroxid de sodiu, gruparea carboalcoxi suferă o transformare mai departe conducînd la dianionul corespunzător, conform reacției :

$$[Rh_4(CO)_{11}(COOMe)]^- + 3\ OH^- \rightarrow [Rh_4(CO)_{11}]^{2-} +$$
$$+ MeOH + CO_3^{2-} + H_2O$$

Capacitatea **c.c.** de a participa la reacții redox justifică, pe lîngă alte particularități ale acestora, proprietățile lor catalitice.

Reacții de tip acido-bazic. În unele cazuri, **c.c.** de tip anionic pot fi protonați conducînd la specii neutre de tip hidrură; în același timp, compușii de tip hidrură pot fi deprotonați la specii anionice. Primul aspect al acestei comportări este ilustrat de reacția :

$$[CoRu_3(CO)_{13}]^- \xrightarrow{H^+} CoRu_3H(CO)_{13}$$

care se realizează în prezența acidului fosforic. Reacția de deprotonare a speciilor hidrură are loc mai greu, în prezența hidrurii de potasiu, conform reacției :

$$FeRu_3H_2(CO)_{13} + KH \rightarrow H_2 + K[FeRu_3H(CO)_{13}]$$

Proprietăți caracteristice **c.c.** Caracteristica esențială a **c.c.**, și anume faptul că fiecare atom metalic formează cel puțin trei legături metal-metal diferite, a condus în mod firesc la ideea că pentru acest tip de structură este de așteptat o asemănare pronunțată cu starea metalică. Analogia cluster-metal poate fi ilustrată printr-o serie de comportări ale acestora. De exemplu, se menționează că, dintre metodele de obținere a **c.c.** reducerea sau piroliza compușilor monometalici sau dimetalici corespunzători, în condiții adesea numai ceva mai puțin energice decît acelea necesare obținerii metalului în stare liberă este frecvent folosită. Cu toate acestea natura discretă a majorității **c.c.** face ca multe din proprietățile lor fizice să fie asemănătoare acelora ale compușilor covalenți (mai curînd decît acelora ale metalelor în stare liberă). Astfel, **c.c.** nu manifestă nici conductivitate metalică nici proprietăți optice caracteristice metalelor. Cu toate acestea, datorită faptului că legătura metal-metal este o grupare cromoforă, **c.c.** ai metalelor tranziționale se caracterizează prin culori mult mai intense decît derivații analogi ai acestora, care nu conțin legături metal-metal. Folosirea tehnicilor moderne de cercetare a permis punerea în evidență a unei proprietăți cu totul caracteristică **c.c.**, cunoscută în literatura de speciali-

tate ca „fluxionality" și care se referă la mobilitatea unor liganzi prezenți în acești compuși. Un număr mare de c.c. prezintă o astfel de comportare în condiții de temperatură care variază ușor de la compus la compus. Astfel, în combinația $Co_4(CO)_{12}$, toți liganzii CO se deplasează la temperatura camerei, în timp ce în compusul analog de rodiu, $Rh_4(CO)_{12}$, o comportare asemănătoare se observă numai deasupra temperaturii de 60°C. Mobilitatea mai redusă observată pentru c.c. ai metalelor grele este ilustrată de comportarea combinației $RhCo_3(CO)_{12}$, în care la temperatura de 10°C toți liganzii CO sînt mobili, cu excepția celor care alcătuiesc unitatea $Rh(CO)_2$. Mobilitatea ligandului CO este influențată de natura celorlalți liganzi prezenți în compoziția c.c., după cum indică comportarea combinației $Rh_3(CO)_{10}(NO)_2$, în care prezintă mobilitate numai liganzii CO legați la atomul de rodiu la care nu sînt legați liganzi NO. Un alt ligand pentru care s-a observat o astfel de comportare este anionul hidrură în c.c. de tip hidrură. Pe baza determinărilor efectuate s-a stabilit că energiile de activare pentru acest proces sînt asemănătoare acelora observate pentru deplasarea atomilor de hidrogen în metalele pure. Liganzii de tip acetilenă prezenți în c.c. prezintă comportări diferite, și anume : pot fi rigizi, ca în speciile $Co_4(CO)_{10}(RC{\equiv}CR)$, $Fe_3(CO)_8(Ph_2C_2)$ și $HM_3(CO)_9(C{\equiv}CR)(M{=}Ru, Os)$, sau mobili, ca în speciile $Cp_3M_3(CO)_3(ArC{\equiv}CAr)$ $(M{=}Rh, Ir)$, și $H_2M_3(CO)_9$ $(RC{\equiv}CR)$ $(M{=}Ru, Os)$. Continuarea cercetărilor în acest domeniu este de natură să furnizeze elemente care să permită o pătrundere considerabilă în reactivitatea c.c. și, în corelație directă cu aceasta, în activitatea lor catalitică.

Întrebuințări. C.c. cunosc în prezent aplicații în diverse domenii, dintre care cele mai importante sînt ca : precursori pentru obținerea catalizatorilor heterogeni bi-, respectiv multimetalici și drept catalizatori (în special c.c. heteronucleari, datorită reactivității diferite a metalelor componente comparativ cu catalizatorii homometalici). C.c. heterometalici reprezintă materia primă ideală pentru obținerea catalizatorilor bi-, respectiv multimetalici bine definiți. În acest scop, după adsorbția c.c. pe un suport (SiO_2 sau Al_2O_3), acesta este supus unui proces de piroliză pentru îndepărtarea liganzilor. Pe această cale se realizează un grad de dispersie mult mai mare și un control riguros al stoechiometriei, față de procedeul convențional, care se bazează pe impregnarea simultană sau succesivă a unui precursor (în general soluții apoase ale sărurilor metalelor respective) pentru fiecare metal. Astfel, adsorbția compusului $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ pe Al_2O_3 urmată de reducerea compusului adsorbit conduce la un catalizator bimetalic Co—Rh cu un grad înalt de dispersie. Lucrările efectuate în acest domeniu conduc la concluzia că metodologia de sinteză a chimiei anorganice poate procura precursori convenabili pentru catalizatori bi-, respectiv multimetalici, prin combinarea unor elemente destul de disparate. Cel de-al doilea domeniu în care c.c. găsesc aplicații importante se bazează pe proprietățile lor catalitice, atît în sensul că astfel de combinații reprezintă modele pentru înțelegerea proprietăților catalitice ale suprafețelor metalice, cît și a capacității lor de a funcționa drept catalizatori ca atare. Studiile efectuate au arătat că proprietățile c.c. de combinații sînt comparabile din punct de vedere structural, stereochimic și termodinamic cu acelea ale unei suprafețe metalice, pentru care se cunoaște proprietatea de a fixa prin chemisorbție molecule, radicali sau atomi. Datorită acestui fapt, cercetarea comportării catalitice a c.c. contribuie la înțelegerea mecanismului catalizei heterogene. Pe de altă parte, c.c. prezintă o serie de proprietăți caracteristice pe baza cărora s-ar putea prevedea aprioric activitatea lor catalitică. Dintre acestea pot fi menționate : capacitatea c.c. de a participa ușor la reacții de tip redox ; ușurința cu care un număr mare de astfel de compuși pot fi hidrogenați ; transformările induse în compuși organici nesaturați cu care aceștia reacționează ; mobilitatea liganzilor, observată pentru un număr mare de c.c. Implicațiile deosebite ale compușilor de acest tip în procesele catalitice ar putea fi atribuite și diferenței în reactivitate a metalelor componente față de catalizatorii homometalici. Deși cercetările efectuate asupra comportării catalitice a c.c. ai metalelor tranziționale sînt încă la începutul lor, rezultatele obținute pînă în momentul de față indică posibilitatea folosirii unor astfel de compuși drept catalizatori într-o varietate de procese cum sînt : hidrogenarea, izomerizarea, hidroformilarea, polimerizarea, oxidarea etc. În majoritatea cazurilor însă mecanismul reacțiilor catalitice și natura exactă a speciilor active nu sînt cunoscute. Studiile efectuate asupra activității catalitice a combinației $Ni_4[CNC(CH)]_7$ în procesul de hidrogenare a alchinelor au condus la următoarele rezultate : deși acest compus nu reacționează cu hidrogenul singur, catalizează hidrogenarea stereospecifică a dialchil- și diarilacetilenelor la *cis*-alchenele corespunzătoare. În cazul difenilacetilenei se formează combinații de tipul $Ni_4(CNR)_6(RC{=}CR)(R{=}C(CH_3)_3,\ R'{=}C_6H_5)$, și $Ni_4(CNR)_4(R'C{=}CR')_3$ care reprezintă intermediarii activi în reacția de hidrogenare. Specia mononucleară $Ni[CNC(CH_3)]_2 \cdot (C_6H_5C{=}CC_6H_5)$ nu este un catalizator activ. Determinările structurale cu raze X, efectuate asupra complexului Ni : alchină indică faptul că alchina interacționează cu trei atomi de nichel, ceea ce determină o alungire a legăturii carbon-carbon. O structură analoagă a fost observată și pentru acetilena adsorbită pe o suprafață de platină. Este, de asemenea, indicată folosirea combinațiilor $Co_3Rh(CO)_{12}$ și $Co_2Rh_2(CO)_{12}$ drept catalizatori în reacția de hidrogenare a stirenului la etilenbenzen, cele mai bune rezultate obținîndu-se în prezența combinației $Co_2Rh_2(CO)_{12}$. În aceleași condiții, combinația $Co_4(CO)_{12}$ este inactivă. Adăugarea de $P(OMe)_3$ la amestecul de reacție determină creșterea vitezei de hidrogenare la o valoare egală cu cea observată pentru combinația $RhCl(PPh_3)_3$ cunoscută ca unul dintre cei mai eficienți catalizatori de hidrogenare. Din nefericire, natura exactă a speciei active este greu de stabilit deoarece amestecul de reacție conține o serie de specii de c.c. neidentificate. Dezvoltarea recentă a tehnicii suportării catalizatorilor pe substanțe cu structură polimeră, în scopul de a combina avantajele catalizei omogene și ale celei heterogene, a fost aplicată, de asemenea, la c.c., în special la aceia ai rodiului. Pe această cale a devenit posibilă stabilirea unei legături între comportarea c.c. și a metalelor în stare liberă. Într-adevăr, materialele suportate, rezultate din compușii $Rh_4(CO)_{12}$ și $Rh_6(CO)_{16}$, deși nu conțin monoxid de carbon prezintă activitate catalitică. Prin adiție ulterioară de monoxid de carbon pot fi regăsiți c.c. inițiali. S-a ajuns astfel la concluzia că materialele legate de suprafață trebuie să fie particule metalice asemănătoare acelora obținute din vapori metalici pe suprafața respectivă sau din reacția de descompunere controlată a compușilor metalici simpli. A fost studiată, de asemenea, hidrogenarea și izomerizarea *n*-butenelor folosind drept catalizatori compuși de tipul $Ru_3(CO)_{12}$, $Os(CO)_{12}$ și $Rh_3Co_2(CO)_{12}$ suportați pe silice. Determinările efectuate au stabilit că speciile menționate pot fi suportate fără descompunere. După activare prin încălzire, în timpul căreia compusul suferă o decarbonilare parțială cu formarea speciilor $Ru_3(CO)_3$, $Os_3(CO)_7$ și $Rh_2Co_2(CO)_3$, materialul suportat prezintă activitate pentru hidrogenarea și izomerizarea 1-butenei, cele două procese părînd să aibă loc independent unul de altul. Catalizatorul $Ru_3(CO)_3$ — silice este, de asemenea, activ pentru hidrogenarea selectivă a 1,3-butadienei.

COMPUȘI COORDINATIVI, COMPLECȘI

COMPUȘI DE INCLUZIUNE, COMBINAȚII DE INCLUZIUNE

COMPUȘI DE SUBSTITUȚIE, substanțe rezultate pe baza unor reacții chimice, prin care un atom de hidrogen sau de alt element, ori o grupare funcțională dintr-o moleculă, este înlocuită de un alt atom ori grupare de atomi. C. de s. sînt specifici chimiei organice și se obțin pe baza unor mecanisme nucleofile, electrofile sau radicalice. Sistemele alifatice

sau aromatice se remarcă prin tendința de a genera **c. de s.** *nucleofilă* în urma unor reacții cum sînt cele ale derivaților halogenați cu cianuri, amoniac, amine, sulfuri etc. ori cele de hidroliză a esterilor, clorurilor acide, anhidridelor, derivaților halogenați și esterilor sulfonici. **C. de s.** *electrofilă* sînt caracteristici îndeosebi sistemelor aromatice și rezultă prin atacul moleculei substratului cu un reactant electrofil. Dintre reacțiile generatoare de astfel de compuși se menționează: nitrarea, halogenarea, sulfonarea, alchilarea, acilarea arenelor, decarboxilarea acizilor, formarea, hidroliza și carbonatarea derivaților organo-magnezieni etc. Sistemele alifatice generează **c. de s.** *radicalică* pe baza mecanismului reacțiilor înlănțuite. Principalele căi de obținere sînt: halogenarea, nitrarea și sulfoclorurarea alcanilor, arilarea arenelor etc.

În chimia anorganică, unde sînt mai frecvente reacțiile de dublu schimb, se întîlnesc suficiente exemple de obținere a unor compuși prin reacții de substituție propriu-zisă. Un bun exemplu îl furnizează obținerea derivaților halogenați ai azotului (NX_3; X=Cl, Br), prin substituirea atomilor de hidrogen din amoniac cu atomi de halogen:

$$NH_4Cl + 3\ Cl_2 = NCl_3 + 4\ HCl$$

$$2\ NH_3 + Br_2 = NH_4Br + NH_2Br$$

sau obținerea nitrozoaminei ($ON-NH_2$) prin reacția dintre amoniac și anhidrida azotoasă:

$$2\ NH_3 + N_2O_3 = ON-NH_2 + NH_4NO_2$$

Asemănător se prepară și unii halometani (CX_4; X=F, Cl) prin substituirea atomilor de hidrogen din molecula de metan cu atomi de halogen:

$$CH_4 + 4\ F_2 = CF_4 + 4\ HF$$

$$CH_4 + 4\ Cl_2 \xrightarrow{\text{catalizatori}} CCl_4 + 4\ HCl$$

Un exemplu deosebit de interesant de obținere a unor **c.de.s.** îl constituie sinteza compușilor coordinativi pe baza *efectului trans* (v. *Efect trans*). Cunoscînd influența în trans, se pot prevedea și dirija reacțiile de substituție a liganzilor și implicit conducerea rațională a sintezelor unui mare număr de compuși coordinativi cu configurație dată, a căror sinteză ar fi fost mai greu de realizat în alte condiții.

Pe această cale se pot prepara, de exemplu, diammin-diacidosăruri de platină (II), fie prin tratarea tetraacidocomplecșilor de platină (II) cu amoniac sau amine, fie prin tratarea tetraammninelor de platină (II) cu acid halogenat:

$$K_2[PtCl_4] + 2\ NH_3 \rightarrow \textit{cis}\text{-}\ [PtCl_2(NH_3)_2]$$

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2\ HCl \rightarrow \textit{trans}\text{-}\ [PtCl_2(NH_3)_2] + 2\ NH_4Cl$$

Bibl.: Hendrickson, J. B., Cram, J., Hammond, G. S., *Chimie organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976 (trad. din limba engleză); Marcu Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984.

COMPUȘI HETEROCICLICI v. **CICLURI ANORGANICE**

COMPUȘI HOMOCICLICI v. **CICLURI ANORGANICE**

COMPUȘI INTERSTIȚIALI, compuși ai metalelor tranziționale cu nemetale ca: hidrogen, carbon, bor, azot, caracterizați prin faptul că atomii nemetalelor, cu volum mic, ocupă interstițiile în rețeaua cristalină a metalului. **C.i.** prezintă multe din proprietățile caracteristice aliajelor și anume: conductibilitate termică și electrică, luciu metalic etc; comparativ cu metalele în stare pură, **c.i.**, se caracterizează printr-o duritate mai mare și puncte de topire mai ridicate. Stoechiometria **c.i.** este strîns legată de structura rețelei cristaline a metalului respectiv; astfel, compuși de tipul MX pot rezulta din rețele cubice, iar cei de tipul M_2X din rețele hexagonale. În rețeaua cristalină a unui metal, asimilată cu un aranjament compact de sfere rigide, apar goluri octaedrice și tetraedrice (fig. 1), în care pot fi plasați atomii nemetalelor. Funcție de dimensiunile acestor goluri există o limită superioară pentru volumul atomilor, care pot fi reținuți în spațiile interstițiale. Structurile interstițiale pot fi clasificate după tipul golurilor ocupate și după proporția în care aceste goluri sînt ocupate. Într-un aranjament cubic compact, numărul golurilor octaedrice este egal cu numărul sferelor (numărul atomilor care compun rețeaua) și în consecință, dacă toate aceste goluri sînt ocupate, rezultă o structură de tip NaCl.

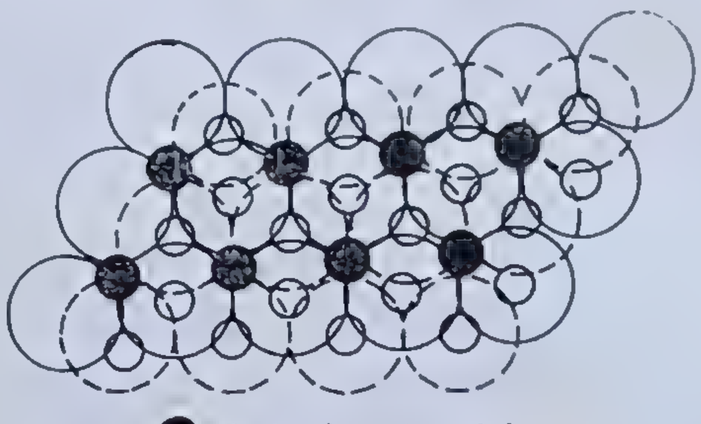


Fig. 1.

Dacă numărul golurilor ocupate este mai mic, rezultă compuși de compoziții aproximative M_2X, M_4X. Numărul golurilor tetraedrice este de două ori mai mare decît numărul sferelor și dacă sînt ocupate în întregime, rezultă structuri de tipul CaF_2, iar dacă sînt ocupate numai jumătate din aceste goluri, rezultă structuri de tip ZnS. În tabelul 1 sînt prezentate tipurile de structuri rezultate dintr-un aranjament cubic compact al atomilor metalici:

Tabelul 1

Compuși interstițiali. Tipuri destructive

Atomi ai nemetalelor în	Proporție	Structură	Exemple
goluri octaedrice	1/1	NaCl	TiC, TiN, ZrC, ZrN, UC, HfC, VC, NbC, TaC
	1/2		W_2N, Mo_2N
	1/4		Mn_4N, Fe_4N
goluri tetraedrice	1/1	CaF_2	TiH_2
	1/2	ZnS	ZrH, TiH
	1/4		Pd_2H
	1/8		Zr_4H

O schemă asemănătoare se poate face și pentru un aranjament hexagonal compact. **C.i.** se pot obține prin: încălzirea metalului în stare fin divizată, cu carbon la 2200°C (carburi interstițiale); cu amoniac la 1100...1200°C (azoturi interstițiale); prin încălzirea metalului sub formă de fire în curent de hidrogen sau azot; reducerea oxizilor metalici cu amestecuri de carbon și carburi de bor, sau prin combinarea directă a metalelor cu borul (boruri interstițiale). **C.i.** se caracterizează printr-o conductibilitate electrică ridicată, a cărei valoare scade cu creșterea temperaturii; unii **c.i.** prezintă fenomenul de superconductibilitate. Astfel, de exemplu, conductibilitățile electrică și termică ale borurilor de Zn și Ti, ZrB_2 și TiB_2, au valori de zeco ori mai mari decît cele ale metalelor respective. **C.i.** au puncte de topire și densități foarte ridicate și, cu excepția agenților oxidanți, se caracterizează printr-o mare inerție chimică. Sin. *Combinații interstițiale.*

COMPUȘI MACROMOLECULARI ANORGANICI v. POLIMERI ANORGANICI

COMPUȘI MARCAȚI, combinații chimice, organice sau anorganice, a căror compoziție (abundență) izotopică este diferită de cea naturală, fiind modificată prin introducerea în structura acestei combinații chimice fie de izotopi (nuclizi) stabili, fie de izotopi radioactivi (radionuclizi). De exemplu, să considerăm o combinație chimică ce conține în structura sa chimică atomi de carbon. Carbonul elementar din natură, după cum se știe, conține în compoziția sa izotopică nuclidul ^{12}C, în proporție de 98,89%, și nuclidul ^{13}C, în proporție de 1,11%. Dacă combinația chimică respectivă conține carbon ^{13}C mai mult sau mai puțin decît 1,11%, atunci aceasta se consideră marcată cu ^{13}C, respectiv ^{12}C, adică marcată stabilonuclidic, iar dacă acești doi nuclizi ^{12}C și ^{13}C din moleculele substanței respective se înlocuiesc parțial sau total cu atomi ai radionuclidului ^{14}C sau ^{11}C, substanța va fi marcată radioactiv, deoarece acești atomi de carbon (izotopi) sînt radioactivi, avînd perioadele de înjumătățire : ^{14}C $T_{1/2}$= 5736 ani, și ^{11}C $T_{1/2}$=20 min. Prin acțiunea radiației cosmice asupra atomilor de azot din atmosferă se formează continuu, în straturile superioare ale stratosferei, atomi de ^{14}C în mică proporție, conform reacției nucleare : $^{14}N(n, p)\ ^{14}C$. Acești atomi de carbon radioactiv ^{14}C ajung pe cale naturală, prin intermediul aerului ce conține $^{14}CO_2$ și a apei ce are săruri cu ^{14}C, în toate substanțele de origine biologică, datorită fotosintezei, determinîndu-le pe acestea să devină marcate radioactiv, începînd chiar de la apariția biosferei pe Pămînt. Concentrația carbonului radioactiv ^{14}C în aceste substanțe, dobîndită pe cale naturală, este foarte mică în comparație cu cea pe care o creează omul prin marcarea cu ^{14}C, în general, a substanțelor chimice organice sau anorganice, indiferent de originea lor naturală sau sintetică. Din această cauză, substanțele din natură ce conțin ^{14}C nu se consideră a fi substanțe (compuși) marcați propriu-ziși, ci această concentrație radioactivă este privită ca fiind o componentă a fondului radioactiv natural creat de totalitatea radionuclizilor naturali ce intră în constituția scoarței terestre și a biosferei, ca de exemplu : ^{3}H, ^{40}K, ^{50}V, ^{87}Rb, ^{115}In, ^{130}Te, ^{138}La, ^{187}Re, ^{209}Bi, ^{238}U, ^{235}U, ^{239}Pu etc. Exemple similare de compuși marcați naturali se pot da și pentru alți radionuclizi naturali cum sînt ^{3}H (tritiul), ^{40}K etc.

Tipuri de marcaj

Marcaj labil și stabil. Utilizarea izotopilor stabili sau radioactivi în reacțiile de sinteză a compușilor organici a permis descoperirea unui nou tip de izomerie, denumit *izomerie izotopică*. Pentru exemplificare să ne referim la alcoolul etilic, C_2H_5OH, marcat cu un izotop al carbonului *C (radioactiv : ^{14}C ori ^{11}C ; stabil : ^{12}C ori ^{13}C), care prezintă doi izomeri izotopici : etanol-2-*C și etanol-1-*C adică respectiv : $H_3{}^*C - CH_2OH$ și $H_3C - {}^*CH_2OH$. În mod analog, prin marcarea alcoolului etilic cu un izotop al hidrogenului *H ce poate fi stabil (deuteriul) ori radioactiv (tritiul) rezultă trei izomeri izotopici :

$$H_2C(^*H)-CH_2-OH\ ;\quad H_3C-CH(^*H)-OH\ ;\quad H_3C-CH_3-O(^*H)$$

Marcajul cu izotopi ai hidrogenului la grupa hidroxil a alcoolului etilic se numește *marcaj labil*, deoarece el se obține prin simpla amestecare a alcoolului etilic cu apă $^*H_2O$ și are loc instantaneu, dar în aceeași măsură se poate pierde prin amestecare cu apă obișnuită H_2O. Marcajul labil nu este folosit în chimie, pe cînd marcajul la legăturile C — H, atît cu carbon, cît și cu tritiu ori deuteriu, se realizează prin sinteză și se numește *stabil*.

Marcaj izotopic multiplu. Marcajul unei molecule în mai multe poziții, fie cu un singur nuclid, fie cu nuclizi aparținînd mai multor elemente chimice, se numește *multiplu*, iar molecula respectivă devine multimarcată. De exemplu, molecula de alcool etilic poate fi marcată dublu atît cu izotopi ai carbonului, cît și cu ai hidrogenului :

$$CH_2(^*H)-CH(^*H)-OH \text{ sau } {}^*CH_3-{}^*CH_2-OH \text{ etc.}$$

De asemenea, tot marcaj multiplu se consideră cînd în aceeași moleculă sînt introduși izotopi ai unor elemente diferite :

a) DCH_2-O-CH_2T ; dimetil eter marcat cu D și T

b) $^{14}CH_3-O-CH_2D$ dimetil eter marcat cu ^{14}C și D

c) $CH_2(T)-CH(D)-OH$; alcool etilic marcat cu THD ;

d) $^{14}CH_2(T)-CH(D)-OH$ alcool etilic marcat cu ^{14}C, T și D.

Din exemplele date, se observă că atunci cînd o moleculă este marcată cu izotopi identici sau diferiți, dar în două sau mai multe poziții, marcajul este *multiplu* ; cînd marcajul unei molecule este făcut în poziții diferite, cu izotopi ai aceluiași element sau ai mai multor elemente, acesta este de asemenea *multiplu*.

Marcaj izotopic intrinsec și extrinsec. Prin marcarea unui compus chimic cu nuclizi stabili sau radioactivi ai aceluiași element, ce intră în compoziția compusului respectiv (a moleculei), se obține un *marcaj izotopic intrinsec*. Acest tip de marcaj nu duce la modificarea proprietăților chimice și biologice a compusului astfel marcat, ci numai la modificarea compoziției lui izotopice. Se știe că izotopii elementelor au practic aceleași proprietăți chimice ca cele ale elementului chimic din care provin, fapt ce permite ca marcarea intrinsecă să fie aplicată cu succes la marcarea radioactivă a unor hormoni și produse biologice, fără ca acestea să-și modifice în mod detectabil proprietățile lor chimice. Marcarea cu izotopi stabili (stabilonuclidică) este întotdeauna intrinsecă. Înlocuirea unui atom al unui element într-o moleculă oarecare printr-un izotop radioactiv (radionuclid) de-al altui element se numește *marcaj radioizotopic extrinsec*. Astfel, tratarea unei albumine cu radioiod (^{131}I, ^{125}I sau ^{123}I) duce la substituirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen prin iod. Proprietățile moleculei marcate izotopic extrinsec nu mai sînt identice cu cele ale moleculei nemarcate, însă la moleculele mari, cu mulți atomi, marcarea extrinsecă prin substituirea unui atom cu un alt atom „străin" de-al altui element diferit nu modifică decît relativ puțin proprietățile chimice ale moleculei. Astfel de modificări ale proprietăților moleculei marcate extrinsec se fac însă simțite mai ales la moleculele de origine biologică, al căror comportament în organismul ființelor vii este alterat într-o măsură mai mare sau mai mică, în funcție de gradul de marcare. În cazul marcării cu radioiod (sau cu alți halogeni) a unor compuși ce pot forma derivați halogenați ca, de exemplu, acidul acetic, care prin marcare cu iod formează acidul iodoacetic, acesta se poate considera fie ca acid acetic marcat extrinsec, fie ca acid iodoacetic intrinsec. În același mod se poate considera acidul hipuric (hipuranul) marcat cu iod radioactiv ce conține iod neradioactiv ca purtător, nu numai ca acid hipuric radioiodat extrinsec, ci și ca acid orto-iodohipuric marcat intrinsec. Acest mod de gîndire nu se poate aplica la moleculele mari, cum sînt albuminele și o serie de proteine, deoarece ambele categorii de compuși chimici nu sînt caracterizate sub formă de iodo-derivați neradioactivi și, ca atare, în aceste cazuri marcarea este considerată extrinsecă. La fel este cazul tehnețiului, care nu are nuclizi naturali stabili și deci nu are compuși nemarcați naturali, ceea ce determină ca tehnețiul să aibă compuși numai prin marcări extrinseci.

Marcaj specific, general și uniform. O moleculă poate fi marcată într-o anumită poziție specifică, cînd un anumit atom sau mai mulți atomi dintr-o grupare specifică a acesteia sînt marcați radionuclidic sau stabilonuclidic. În acest caz, com-

poziția izotopică a moleculei respective se schimbă, față de cea naturală, numai la gruparea (poziția) în care s-a introdus atomul stabil sau radioactiv cu care a fost marcată gruparea (poziția) respectivă. Acest tip de marcaj se numește *marcaj specific*. Marcajul prin sinteză duce, de obicei, la marcaj specific, deși, în majoritatea cazurilor cînd o substanță se marchează radioactiv, alături de radionuclidul cu care se face marcarea, se află și izotopi stabili (purtător) ai elementului din care provine radionuclidul în speță și ca atare are loc concomitent și o marcare stabilonuclidică specifică a unor molecule ale aceleiași substanțe. În cazuri mai rare, cînd în sinteză se folosesc, pentru marcarea substanțelor, cantități infime de radioizotopi „fără purtător", atunci numai puține molecule se marchează specific, acelea care își modifică compoziția izotopică. Majoritatea moleculelor substanței respective, în cazul marcării specifice cu radionuclizi fără purtător, nu-și modifică compoziția izotopică, rămînînd în starea lor inițială (naturală). O serie de molecule complicate, ca cele ale zaharurilor, polipeptidelor etc., marcate prin metoda biosintezei cu ^{14}C sau cu ^{3}H (tritiu), au izotopii carbonului și ai hidrogenului distribuiți în general în molecule, adică marcajul este general. Acest tip de marcaj se indică, la astfel de substanțe, prin litera *G* pusă în paranteze, de exemplu D-glucoză-$^{14}C(G)$, deși este posibil ca multimarcarea diferitelor poziții din moleculă să nu fie uniformă. Un caz particular al marcajului general este marcajul uniform, însemnat cu litera (*U*), atunci cînd marcarea substanței se face astfel încît compoziția izotopică a fiecărei poziții (neechivalente) din moleculă să fie aceeași.

Statistica marcajului izotopic. Procesul de marcare izotopică a compușilor chimici poartă un caracter statistic. Se cunoaște faptul că procentele naturale ale carbonului și hidrogenului sînt :

$^{12}C = 98{,}89\%$; $^{13}C = 1{,}11\%$; $^{1}H = 99{,}985\%$; $^{2}H(=D) = 0{,}015\%$. În acest sens, de pildă, acidul acetic natural nemarcat conține în amestec următoarele specii marcate:

$^{12}CH_3 - {}^{12}COOH : (0{,}9889)^2 \times (0{,}99985)^4 = 97{,}76\%$
$^{12}CH_3 - {}^{13}COOH : (0{,}011) \times (0{,}9889) \times (0{,}99985)^3 = 1{,}09\%$
$^{13}CH_3 - {}^{12}COOH : (0{,}011) \times (0{,}9889) \times (0{,}99985)^4 = 1{,}09\%$
$^{13}CH_3 - {}^{13}COOH : (0{,}011)^2 \times (0{,}99985)^4 = 0{,}01\%$
$CH_2D - {}^{12}COOH : = 3 \times 0{,}015 \times 0{,}99985^3 = 0{,}04\%$
$CH_3 - COOD : = 1 \times 0{,}015 \times 0{,}99985^3 = 0{,}01\%$

Cantitățile de acid acetic în moleculele ce conțin $\geqslant 2$ atomi D în moleculă sau un atom ^{13}C și mai mult de un atom D în aceeași moleculă sînt neglijabile. Se observă deci că marcajul izotopic are un caracter statistic, deoarece o substanță, de exemplu acidul acetic, poate să fie marcată în diferite variante și poziții, în cadrul compoziției izotopice globale.

Puritatea **c. m.**

Puritatea chimică și stereochimică. Pentru un **c. m.** oarecare, puritatea chimică se definește ca fiind fracțiunea (sau procentajul) din masa acestuia, aflat într-o formă chimică specificată. De exemplu, acidul benzoic de puritate chimică 99,5% înseamnă că într-un gram de acid benzoic se află 995 mg de substanță pură, sub forma chimică de acid benzoic, iar restul de 5 mg sînt alte substanțe, fie derivați ai acidului benzoic, fie alte impurități chimice. Un alt exemplu poate fi tirosina iodurată cu iod neradioactiv, care se poate afla sub formă de mono- sau di-iodotirosină. Dacă ne referim la puritatea di-iodotirosinei, atunci trebuie avut în vedere că, întotdeauna, alături de di-iodotirosină se află ca impuritate chimică și o anumită cantitate de mono-iodotirosină, care în mod nedorit apare în procesul de iodurare a tirosinei (și vice-versa, cînd ne referim la mono-iodotirosină). În definiția purității chimice se face abstracție de existența izotopilor, de aceea, în procentul mai sus amintit, referitor la puritatea chimică a acidului benzoic sînt incluse toate speciile cu compoziția izotopică naturală, adică și cele care conțin ^{13}C, ^{18}O etc. Puritatea chimică la compușii chimici simpli, conservați în condiții adecvate, este constantă în timp. La compușii chimici optic activi, puritatea chimică se suplementează cu aspectul de puritate optică sau stereochimică, dat fiindcă în sinteza chimică de obicei se obțin în astfel de cazuri amestecuri racemice de enantiomeri, care trebuie apoi separați prin metode adecvate, pentru a obține în final enantiomerul fiziologic activ. În acest caz, puritatea stereochimică este raportul dintre cantitatea enantiomerului specificat și cantitatea totală a amestecului de stereoizomeri.

Puritatea radionuclidică

La **c.m.** radioactiv puritatea radionuclidică se definește ca fiind proporția din activitatea totală a compusului radioactiv datorată unui radionuclid inițial stabilit. În mod convențional, activitatea atribuită elementelor-fiice (descendente) nu se ia în considerare, de exemplu în perechile de generatori de radionuclizi : $^{90}Sr - {}^{90}Y$, $^{95}Nb - {}^{95}Zr$ etc. Un compus marcat radioactiv cu o puritate radionuclidică 100% nu mai conține nici un alt radionuclid decît cel stabilit inițial. De exemplu, un compus marcat cu iod-131, declarat radionuclidic pur, nu conține nici un alt izotop radioactiv, decît iodul-131. Prezența altor radionuclizi în compusul respectiv marcat cu ^{131}I, de exemplu ^{125}I sau telurul-131, se consideră impurități radionuclidice.

Puritatea radiochimică se definește ca fiind proporția dintre activitatea unei specii radiochimice specificate și activitatea totală a unui **c.m.** Astfel, un **c.m.** radiochimic pur 100% nu conține altă specie (formă) radiochimică (radioactivă) decît cea inițial stabilită. De exemplu, cromatul de sodiu radioactiv ^{51}Cr radiochimic pur 100% nu conține crom trivalent radioactiv ; alanina marcată radioactiv cu ^{14}C în forma specificată L-alanină-1-^{14}C nu conține impurități radiochimice cum ar fi : D-alanina-1-^{14}C, D-alanina-2-^{14}C și L-alanina-2-^{14}C ; rozbengalul (tetraiodotetraclorofluoresceina) marcat cu ^{131}I, radiochimc pur, nu conține iod radioactiv sub formă de iodură sau derivați ai rozbengalului ca triiodo-, diiodo- și monoiodotetrafluoresceină radioactive, nici alte impurități radioactive. Purtatea radiochimică caracterizează cît de specific a fost marcat compusul respectiv, cît de specific a fost incorporat radionuclidul respectiv în molecula dorită și în forma (specia) radiochimică specificată, evitînd prezența altor molecule marcate neizomere sau izomere (izomerie de constituție, de poziție, geometrică, optică sau izotopică).

Compuși cu izotopi stabili. Pentru **c.m.** cu izotopi stabili puritatea lor se definește prin procentajul sau gradul de îmbogățire izotopică cu nuclidul specficat. Nu există o „puritate stabilonuclidică". De asemenea, se definește specificitatea încorporării nuclidului stabil, arătînd cît din marcajul stabilonuclid specificat se găsește în compusul respectiv în forma chimică specificată.

Metode de marcare cu izotopi radioactivi

C.m., așa cum s-a arătat mai înainte, sînt combinații chimice a căror compoziție izotopică se deosebește de cea a acelorași combinații chimice obținute din elemente chimice de compoziție izotopică naturală. În prezent se cunosc mai multe metode de marcare cu izotopi a **c.m.** : sinteză chimică, sinteză prin schimb izotopic, sinteză prin metoda radiochimică (atomi de recul, dezintegrare β, sinteză în fascicul de molecule sau ioni), biosinteză.

Sinteza chimică. **C.m.** *cu* ^{14}C. Sinteza chimică constă în folosirea tuturor metodelor chimice de sinteză, implicînd reacții de adiție, de substituție etc., care în majoritatea cazurilor necesită faze succesive continuate pînă la obținerea produsului final în stare pură și condiționat în forma chimică specificată. În sinteza **c.m.** cu ^{14}C materia primă radioactivă este un compus anorganic simplu, carbonatul de bariu ($Ba^{14}CO_3$) obținut la prelucrarea radiochimică a țintelor iradiate în reactorii nucleari pentru producerea carbonului radioactiv ^{14}C. Din acest compus radioactiv se obțin în continuare alți cinci compuși radiochimici ce conțin ^{14}C, care constituie baza compușilor inițiali pentru sinteza cu ^{14}C : $^{14}CO_2$, $K^{14}CN$, $N^{14}CNH_2$, $^{14}C_2H_2$ și $^{14}CH_3OH$. Succint arătăm modul de obți-

nere a acestor compuși primari radioactivi după schemele: a) dioxidul de carbon $^{14}CO_2$ se obține prin descompunerea carbonatului de bariu cu acizii perclorie sau sulfuric: $Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{HClO_4} {^{14}CO_2}$; b) cianura de potasiu $K^{14}CN$ sau de sodiu se obține prin reducerea carbonatului de bariu-^{14}C cu zinc și potasiu în mediu amoniacal; $Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{NH_3} K^{14}CN, Na^{14}CN$; c) cianamida-$^{14}C$ se obține prin acțiunea amoniacului, la temperatura de 850°C, asupra carbonatului de bariu-^{14}C: $Ba^{14}CO_3 \xrightarrow[850°C]{NH_3} N^{14}CNH_2$; d) acetilena-$^{14}C$ se obține prin reducerea carbonatului de bariu ^{14}C cu magneziu, urmată de o hidroliză: $Ba^{14}CO_3 \xrightarrow{Mg} Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {^{14}C_2H_2}$; e) alcoolul metilic-$^{14}C$ se obține prin acțiunea $^{14}CO_2$ asupra hidrurii de litiu și aluminiu: $^{14}CO_2 \xrightarrow{LiAlH_4} {^{14}CH_3OH}$. Sinteze de c.m. cu ^{14}C, plecînd de la $^{14}CO_2$ se arată în schema din figura 1. În cele ce urmează se vor arăta schematic căile de obținere a cîtorva clase de c.m. cu ^{14}C.

sau prin acțiunea apei și bazelor asupra grupărilor nitril-^{14}C și care, la rîndul lor, sînt derivați ai cianurii de potasiu-^{14}C:

c. $R^{14}CN \xrightarrow{NaOH} R^{14}COOH$. Prin această metodă, în funcție de structura radicalului se pot obține acizi carboxilici, oxiacizi, aminoacizi etc.

Nitrilii pot fi obținuți prin reacția dintre derivații halogenați ai hidrocarburilor și cianura de potasiu marcată radioactiv:

$$RI + K^{14}CN \rightarrow R^{14}CN$$

Aminoacizi marcați cu ^{14}C. Aminoacizii ca glicină, alanină, valină etc., se pot marca cu ^{14}C, folosind acizi carboxilici-^{14}C conform schemei:

$$RCH_2{^{14}COOH} \xrightarrow[PCl_3]{Br_2} RCHBr{^{14}COOH} \xrightarrow{NH_4OH}$$
$$\longrightarrow H_2N-CHR\,{^{14}COOH}$$

O cale de asemenea folosită pentru obținerea unor aminoacizi marcați cu ^{14}C este aceea de condensare a bromoderivaților cu

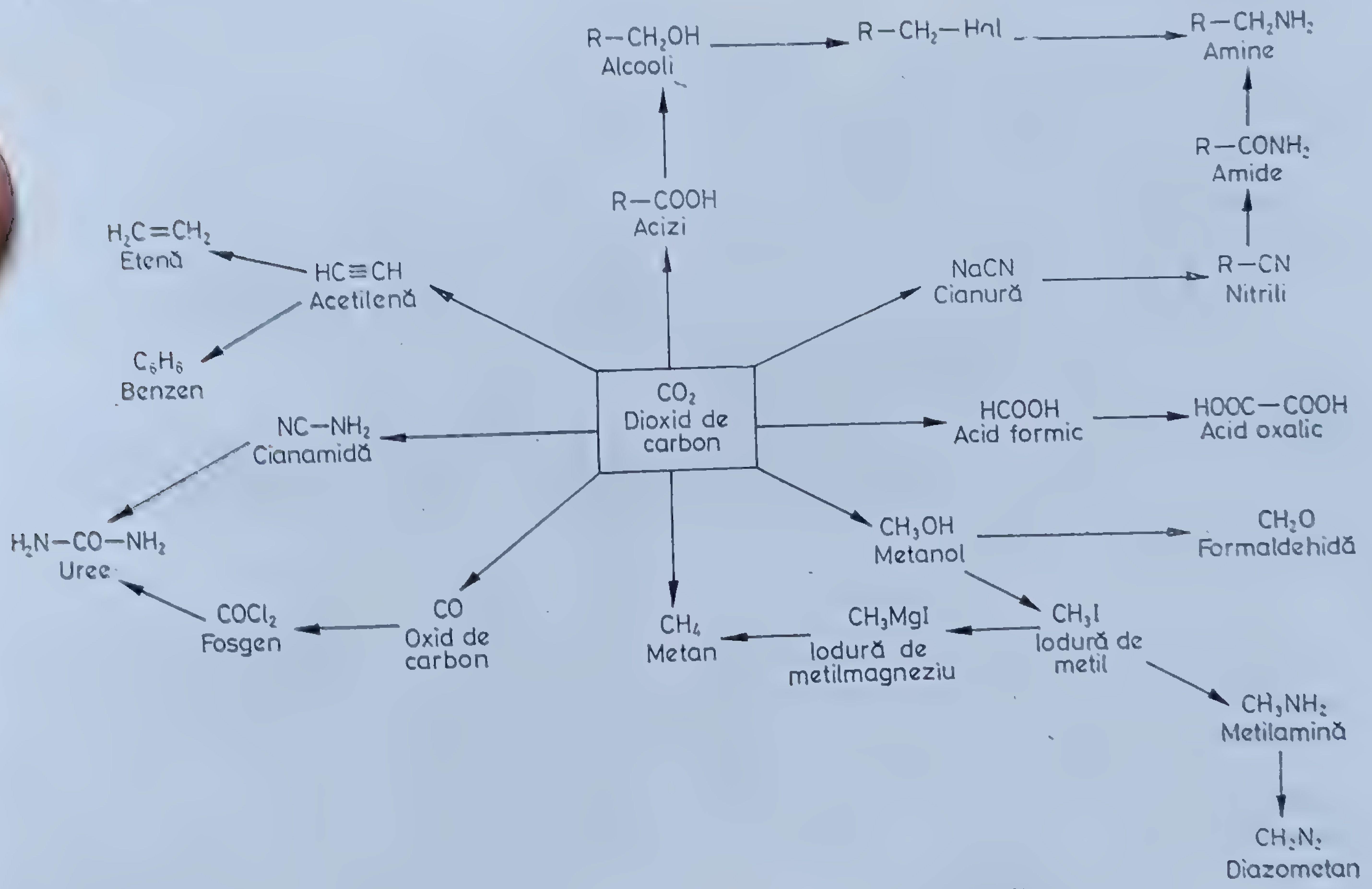


Fig. 1. Sinteze de compuși marcați în ^{14}C folosind precursorul $^{14}CO_2$.

Acizi organici marcați cu ^{14}C la grupa carboxil se pot obține prin sinteza Grignard folosind $^{14}CO_2$ și un compus iodurat metaloorganic:

a. $RMgI + {^{14}CO_2} \xrightarrow{H_2O} R^{14}COOH$. Astfel, acidul acetic marcat la grupa carboxil se obține conform schemei:

$$CH_3MgI + {^{14}CO_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3\,{^{14}COOH}$$

Acizii organici marcați la grupa carboxil cu ^{14}C se mai pot obține din compuși organici de litiu:

b. $RLi + {^{14}CO_2} \rightarrow R^{14}COOLi \rightarrow R^{14}COOH$

dietil ftalaminomalonat urmată de hidroliza condensatului cu acid clorhidric. De exemplu, acidul glutamic-^{14}C se obține conform schemei:

$$C_6H_4(CO)_2NCH(COOC_2H_5)_2 + BrCH_2CH_2\,{^{14}COOC_2H_5} \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_4(CO)_2NC\begin{cases} COOC_2H_5 \\ (CH_2)_2\,{^{14}COOC_2H_5} \\ COOC_2H_5 \end{cases} \xrightarrow{HCl}$$
$$\longrightarrow HOOC\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2\,{^{14}COOH}$$

Acizi organici marcați cu ^{14}C în catenă se obțin, de asemenea, folosind sinteza Grignard plecînd de la derivații halogenați ai hidrocarburilor marcate (ei se pot obține din alcooli marcați) conform schemei generale :

$$*RI \rightarrow *RMgI \xrightarrow[H_2O]{CO_2} *RCOOH$$

unde *R este radicalul organic ce conține ^{14}C. Acidul acetic uniform marcat cu ^{14}C se poate obține prin căi arătate schematic, plecînd de la acetilenă-$^{14}C_2$:

$$H_2{}^{14}C_2 \rightarrow {}^{14}CH_3{}^{14}C(=O)H \xrightarrow{K_2S_2O_8} {}^{14}CH_3{}^{14}COOH$$

Alcooli marcați cu ^{14}C în poziția α se obțin prin reducerea esterilor acizilor carboxilici-^{14}C cu $LiAlH_4$:

$$R{}^{14}COOR \xrightarrow{LiAlH_4} R{}^{14}CH_2OH$$

sau cu H_2 și Ni la presiuni înalte :

$$R{}^{14}COOR \xrightarrow{H_2} R{}^{14}CH_2OH$$

prin acțiunea vaporilor de apă asupra cianurii de sodiu-^{14}C :

$$Na{}^{14}CN \xrightarrow{H_2O} H{}^{14}CO_2Na \rightarrow {}^{14}CH_3OH$$

Pentru obținerea alcoolilor marcați cu ^{14}C în alte poziții este necesară folosirea de precursori marcați în catenă. Alcoolii marcați-^{14}C pot fi folosiți, la rîndul lor, ca materie primă pentru obținerea derivaților halogenați ai hidrocarburilor :

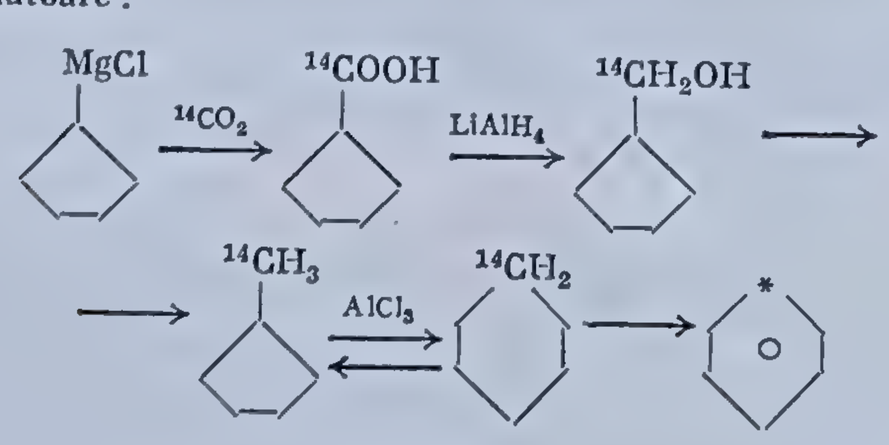
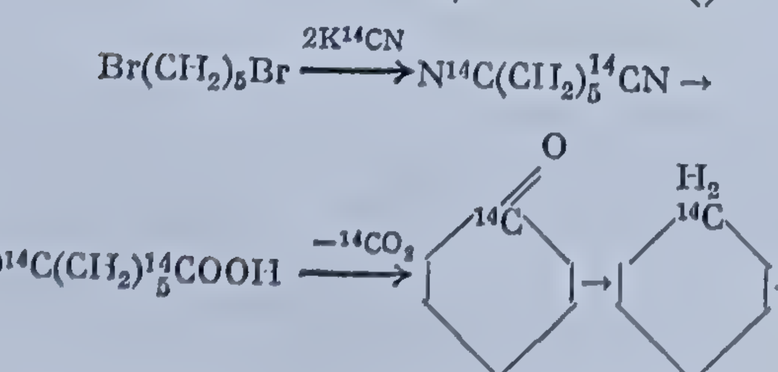
$${}^{14}ROH + HI \rightarrow {}^{14}RI + H_2O$$

Hidrocarburi marcate cu ^{14}C se obțin din acetilenă-^{14}C sau prin hidrogenarea alcoolilor ai acizilor marcați.

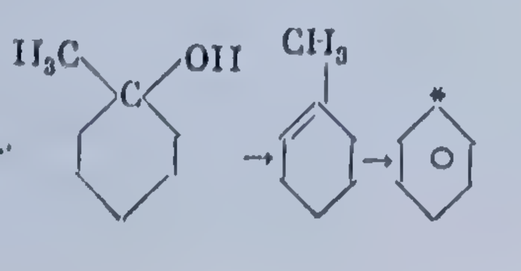
Benzen-^{14}C se obține prin trimerizarea acetilenei-^{14}C în prezența catalizatorului (*izo*-$C_4H_9)_3Al—TiCl_4$:

$$H_2{}^{14}C_2 \xrightarrow{(izo\text{-}C_4H_9)Al—TiCl_4} {}^{14}C_6H_6$$

De asemenea, benzenul-^{14}C se poate obține prin una din căile următoare :

a) $MgCl \xrightarrow{{}^{14}CO_2} {}^{14}COOH \xrightarrow{LiAlH_4} {}^{14}CH_2OH \rightarrow$  

b) $Br(CH_2)_5Br \xrightarrow{2K{}^{14}CN} N{}^{14}C(CH_2)_5{}^{14}CN \rightarrow$

$\rightarrow HOO{}^{14}C(CH_2)_5{}^{14}COOH \xrightarrow{-{}^{14}CO_2}$ 

$BrMg(CH_2)_6MgBr \xrightarrow{{}^{14}CH_3COOEt}$

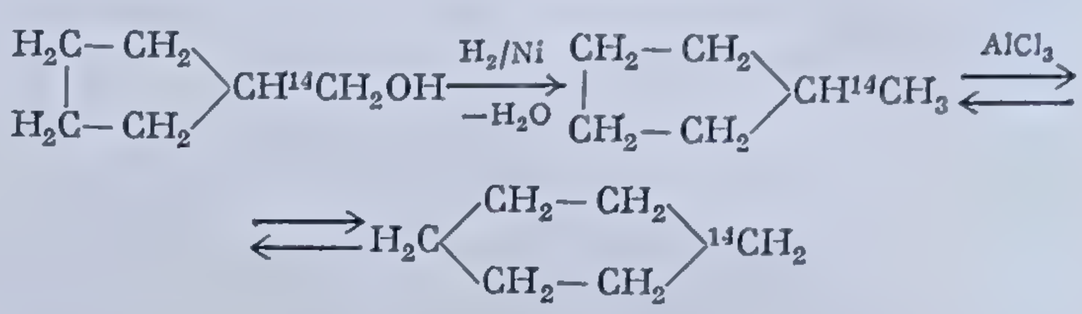
Etilenă-^{14}C se obține prin hidrogenare succesivă :

$$H_2{}^{14}C_2 \xrightarrow{H_2} {}^{14}C_2H_4 \xrightarrow{H_2} {}^{14}C_2H_6$$

sau prin deshidratarea alcoolilor :

$$CH_3{}^{14}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3} CH_2 = {}^{14}CH_2$$

Ciclohexan-^{14}C se obține prin hidrogenarea alcoolului respectiv în prezență de catalizatori de Ni și eliminare de apă :



O clasă importantă a **c.m.** cu ^{14}C o formează *aldehidele*, dintre care menționăm următoarele :

Aldehidă acetică-^{14}C se obține din acetilenă prin acțiunea apei în prezența sulfatului de mercur bivalent :

$$H_2{}^{14}C_2 \xrightarrow[HgO]{H_2O} {}^{14}CH_3{}^{14}C(=O)H$$

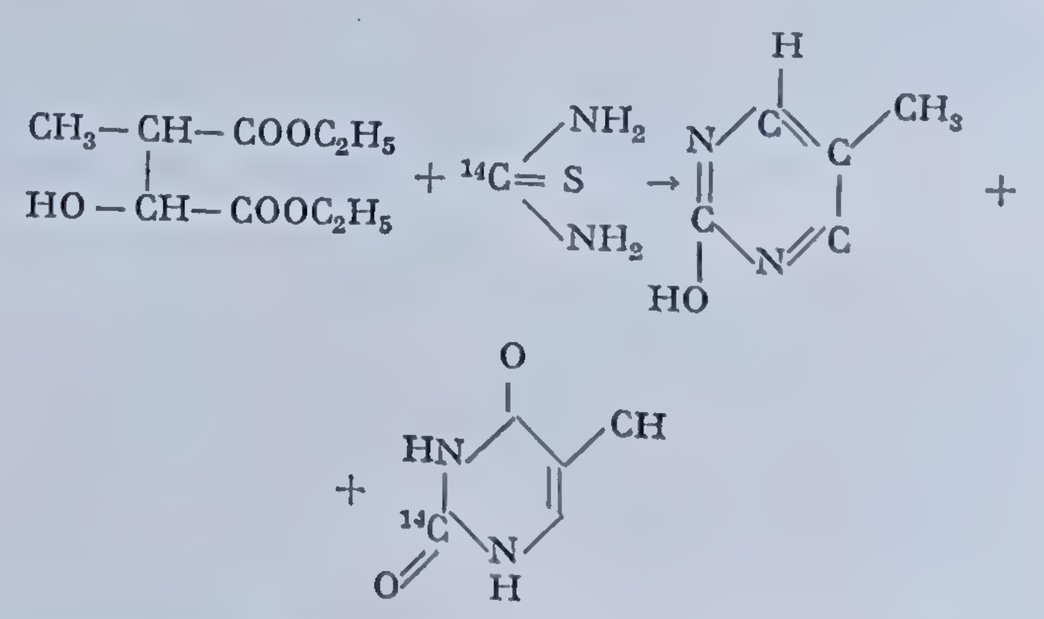
Aldehidă formică (formaldehida)-^{14}C se formează prin oxidarea catalitică a alcoolului metilic-^{14}C :

$${}^{14}CH_3OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} H{}^{14}C(=O)H$$

Acetonă-^{14}C se obține prin reacția de cetodecarboxilare catalitică din două molecule de acid acetic-^{14}C :

$$2CH_3{}^{14}COOH \rightarrow CH_3{}^{14}COCH_3 + {}^{14}CO_2 + H_2O.$$

Folosind ca materie primă cianamida-^{14}C, se pot obține **c.m.** ca ureea, tioureea și compușii heterociclici. La rîndul ei, tioureea-^{14}C servește ca substanță de bază în sinteza bazelor purinice, pirimidinice, marcate cu ^{14}C : adenina-8-^{14}C, citozina-2-^{14}C etc. :



Pentru marcarea cu ^{14}C a zaharurilor și a unor polimer se folosește ca materie primă aldehida formică-^{14}C.

Sinteza monozaharidelor se realizează și folosind cianura de sodiu ^{14}C ca sursă de carbon radioactiv și pentoze ca substanțe inițiale conform schemei :

$$RCHO \xrightarrow[\text{condensare}]{Na{}^{14}CN} R'{}^{14}CN \rightarrow R'{}^{14}CONH_2 \rightarrow R'{}^{14}COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow R'{}^{14}C(=O)H \xrightarrow{\text{amalgam Na}} R'{}^{14}CHO$$

Scheme de sinteze complexe ale unor **c.m.** cu ^{14}C, pleclnd de la precursorii de bază radioactivi, se arată în figurile 2—5.

C.m. *cu tritiu.* Tritiul (^3H sau T) este un radioizotop al hidrogenului, fiind preparat în cantităţi mari pentru scopuri militare (bombe termonucleare) şi pentru cercetări privind eliberarea controlată a energiei prin fuziunea nucleară. Tritiul se obţine prin iradierea, în reactorii nucleari cu flux de neutroni înalt, de cca $10^{14}n/s \cdot cm^2$, a ţintelor de ^6Li îmbogăţit, sub formă de aliaj litiu-magneziu sau litiu-aluminiu ori sub formă de compuşi de litiu, ca, de exemplu, fluorura de litiu, conform reacţiei nucleare $^6Li(n, \alpha)^3H$. Din ţintele iradiate, tritiul iese parţial prin recul ca tritiu gazos, iar o parte este reţinută în ţintele solide, de unde este eliberat prin reacţii chimice. În acest mod se obţine tritiu gazos de înaltă activitate specifică 50 — 58 kCi/mol. Un curie de tritiu gazos de activitate specifică maximă cîntăreşte 0,1 mg şi ocupă la presiune şi temperatură normală un volum de 0,4 ml. Industrial, tritiul este obţinut sub formă de hidrură de uraniu sau de apă tritiată (^3H_2O sau HTO), în care tritiul se află în concentraţie radioactivă de 200—250 mCi/ml. **C.m.** cu tritiu în poziţii specifice şi cu activităţi specifice înalte se obţin prin sinteză chimică. Pentru sinteza **c.m.** cu tritiu, materia primă este tritiul gazos, fără purtător, cu activitatea specifică maximă de 58 kCi/mol şi cu abundenţa izotopică de 100%. De asemenea, se foloseşte şi apa tritiată HTO cu o abundenţă izotopică redusă, de numai cca 1%, cu o activitate specifică de 0,29 mCi/mol HTO. O astfel de activitate specifică mică a apei tritiate este impusă de condiţiile de păstrare a HTO în sensul de a reduce simţitor gradul de autoradioliză a apei tritiate. Sinteza **c.m.** cu tritiu se realizează în baza a două reacţii principale: a) adiţia tritiului la legături multipe; b) substituţia halogenilor prin tritiu.

Adiţia tritiului (T_2) *la legături multiple* $C = C$, $C = O$, $C \equiv C$ *şi* $C \equiv N$. Prin această reacţie se obţin activităţile specifice cele mai ridicate deoarece se pot adiţiona 1—4 atomi de tritiu.

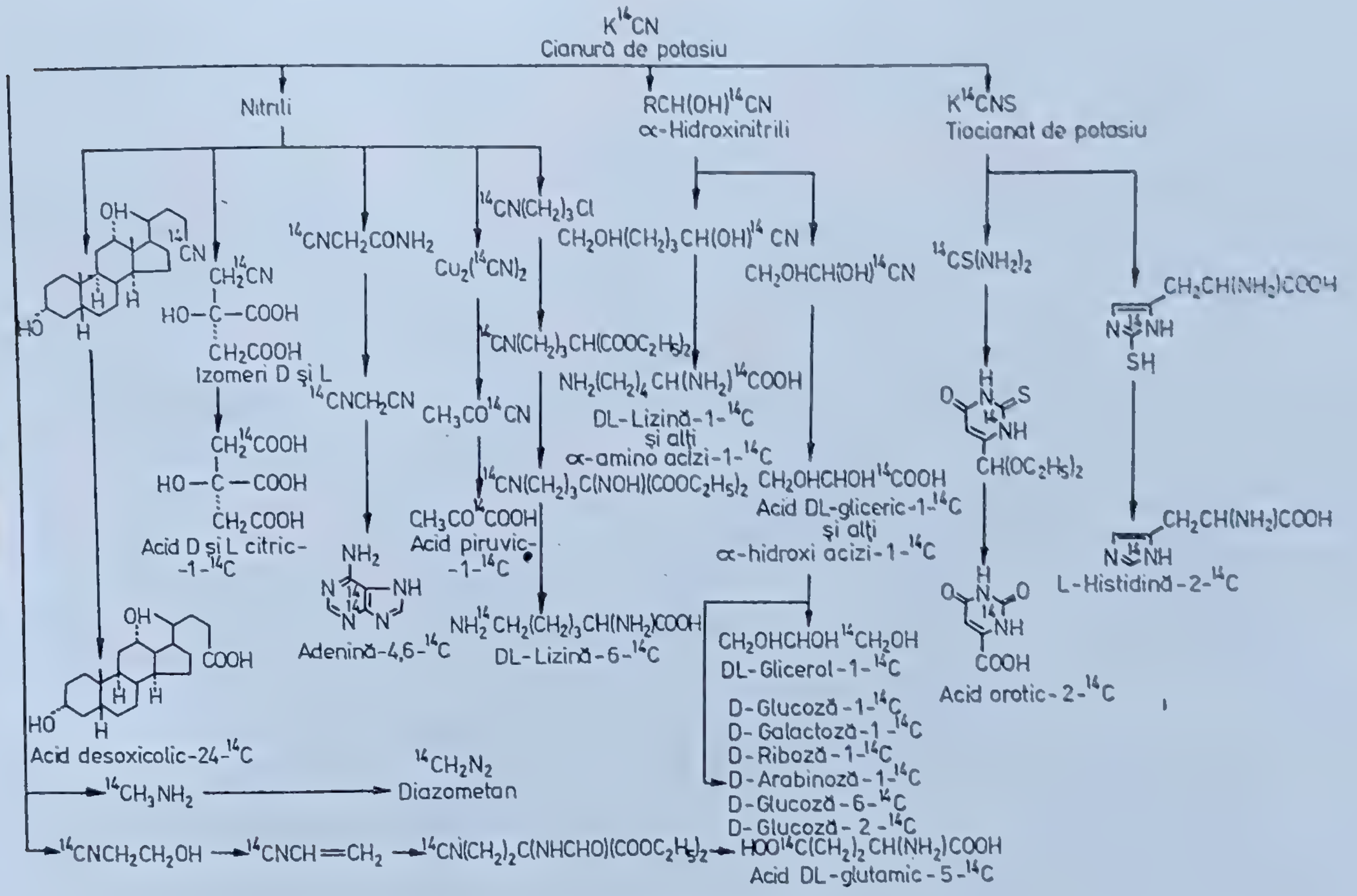


Fig. 2. Sinteze de compuşi marcaţi cu ^{14}C folosind precursorul cianura de potasiu-^{14}C.

Reacţia de adiţie se realizează în condiţii blînde şi în prezenţă de catalizatori foarte activi (Pt, Pd, Rh), folosind solvenţi nepolari: hidrocarburi, eteri şi esteri, dimetilsulfoxid. De asemenea, pentru marcări cu T ale compuşilor organici se foloseşte reacţia de adiţie a tritiurilor metalice la legăturile multiple C = O şi C ≡ N. În acest scop, tritiul din tritiurile metalice $Na^+BT_4^-$ sau $Li^+AlT_4^-$ se poate adiţiona la legăturile multiple (polarizate) din aldehide, cetone, esteri şi nitrili, pentru a forma **c.m.** (tritiaţi) în poziţii specifice, conform schemei:

$$R_2CO \xrightarrow{LiAlT_4} R_2CT-OH$$

Reducerea cu tritiu sau hidrură (tritiură) de Al şi Li a acizilor, aldehidelor, cetonelor şi eterilor conduce la obţinerea alcoolilor tritiaţi:

$$CH_3CHO \xrightarrow{T_2/Ni} CH_3TCH_2OH$$

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{LiAlT_4} (CH_3)_2CTOH$$

$$(CH_3CH_2O)O \xrightarrow{LiAlT_4} CH_3CTOH$$

$$CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlT_4} CH_3CHTOH$$

Hidrocarburile marcate cu T se pot obține și prin tritierea lor cu tritiu molecular (adiție) în prezență de catalizatori de nichel :

$$RC{\equiv}CR' \xrightarrow[(T_2)]{T/Ni} RC{=}CR \quad (T\ H)$$

$$RHC{=}CHR' \xrightarrow[(T_2)]{T/Ni} RHC{-}CHR' \quad (T\ H)$$

organometalicl duce la formarea hidrocarburilor tritiate :

$$RCH_2Br \xrightarrow{Mg} RCH_2MgBr \xrightarrow{HTO} RCH_2T$$

$$R_3CK \xrightarrow{HTO} R_3CT$$

$$C_{10}H_7COOH \xrightarrow{HTO} C_{10}H_7COOT \xrightarrow[-N_2]{CH_2N_2} C_{10}H_7COOCH_2T \rightarrow$$

$$\xrightarrow[C_{10}H_7COOK]{(KOH)} CH_2T{-}OH \text{ (metanol tritiat)}$$

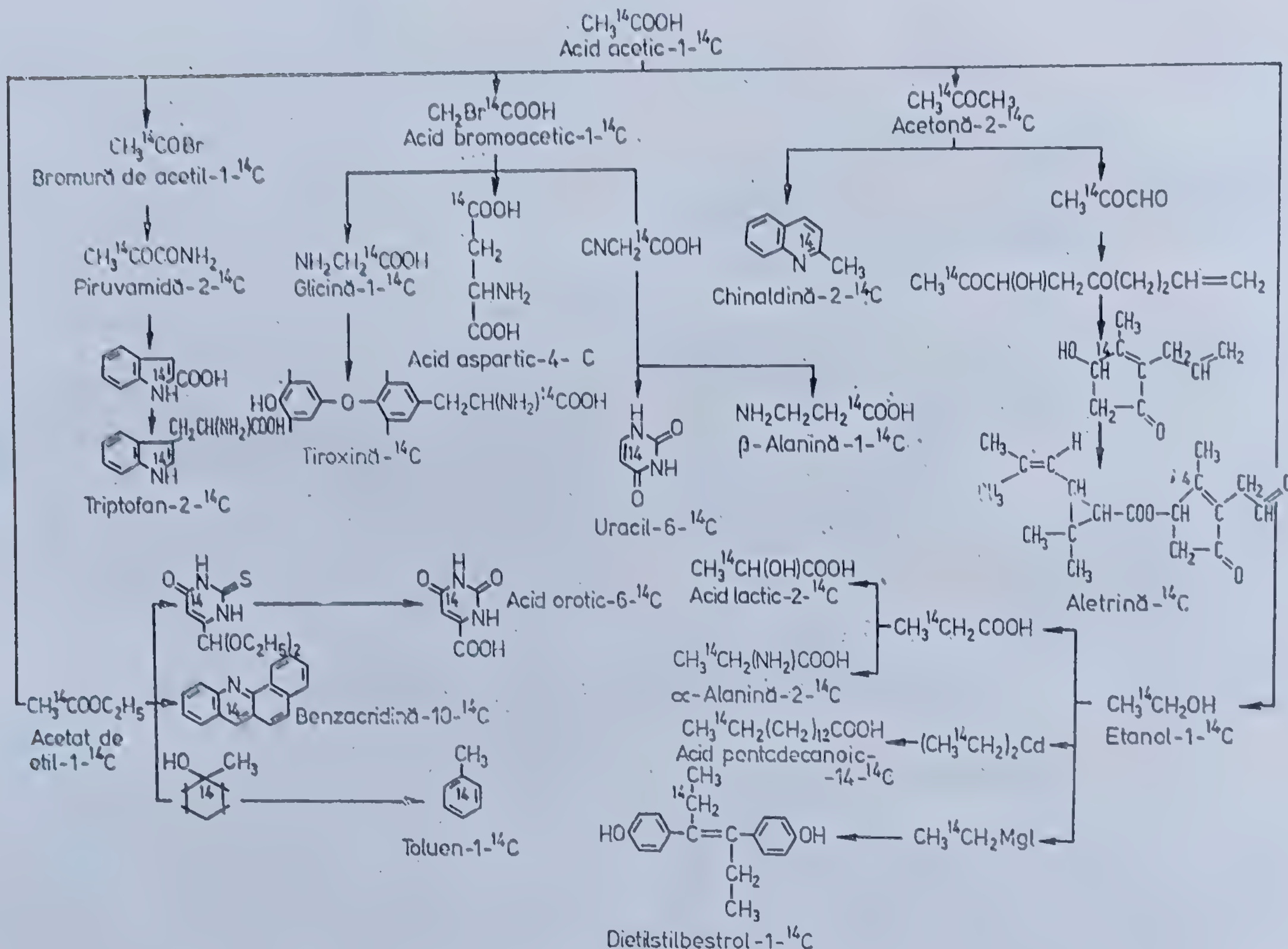


Fig. 3. Sinteze de compuși marcați cu ^{14}C folosind precursorul acidul acetic-^{14}C.

Substituția halogenilor prin tritiu are loc în prezență de catalizatori Pt, Pd, Pt/C, Pd/C :

$$RX + T_2 \rightarrow R{-}T + TX$$

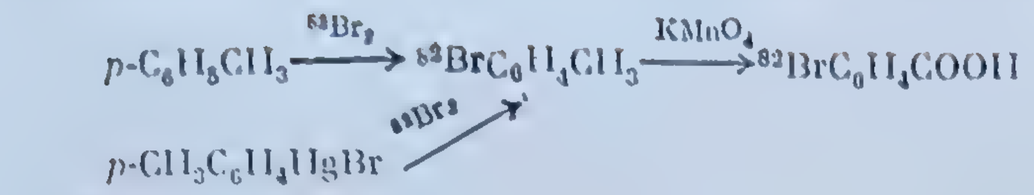
în condiții blinde, folosind solvenți polari ori nepolari și baze pentru neutralizarea hidracizilor rezultați. În acest caz, marcarea este specifică, în funcție de poziția în care halogenul era substituit de tritiu. De asemenea, substituția halogenilor cu T într-o serie de compuși organici se poate realiza și pe cale electrochimică, folosind ca agent de tritiere apa tritiată HTO. În sinteza **c.m.** cu T se mai practică și alte metode de marcare, ca de exemplu : hidroliza cu apă tritiată a derivaților magneziені ai hidrocarburilor și a altor compuși

C.m. *cu halogeni radioactivi*. În cele ce urmează se vor trata sub denumirea de **c.m.** numai cei marcați cu halogeni radioactivi : ^{18}F, ^{36}Cl, ^{82}Br și ^{131}I. De obicei, obținerea **c.m.** cu halogeni radioactivi se poate face prin reacții de halogenări folosite în sinteza organică, în condiții adaptate specificului compușilor organici respectivi și de lucru cu substanțe radioactive. În general, o serie de **c.m.** cu halogeni radioactivi se pot obține conform următoarelor scheme :

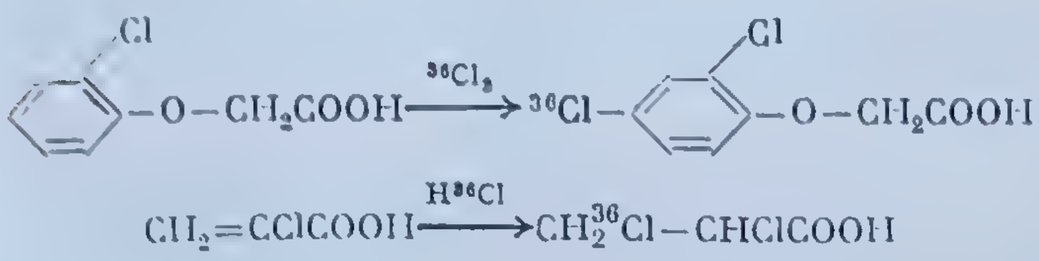
a) ^{82}Br :

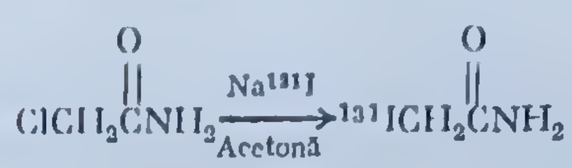
$$C_6H_6 \xrightarrow{^{82}Br_2} C_6H_5{}^{82}Br$$

$$CH_3OH \xrightarrow{H^{82}Br} CH_3{}^{82}Br$$



b) ^{36}Cl .





d) ^{18}F. În general, marcarea cu fluor radioactiv se realizează prin reacții de substituție a hidrogenului, a celorlalți halogeni sau a grupei diazoice prin fluor sau prin reacții de adiție a $H^{18}F$ sau $^{18}F_2$ la legăturile multiple. În calitate de agenți de fluorurare se folosesc : $H^{18}F$, $K^{18}F$, $Rb^{18}F$, $Ag^{18}F$ etc. Acidul fluorhidric, în prezența catalizatorilor de BF_3, CuCN sau Al_2O_3,

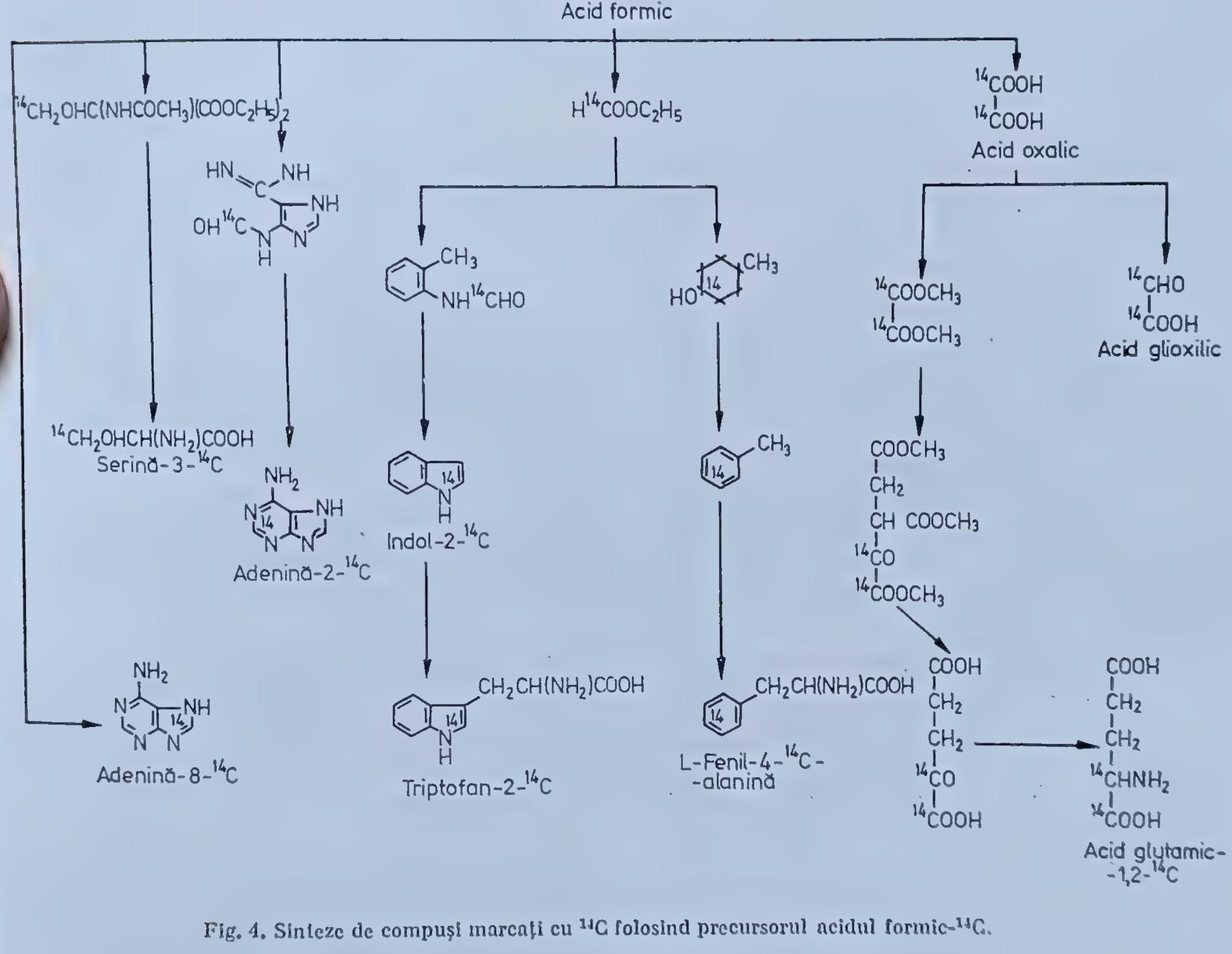
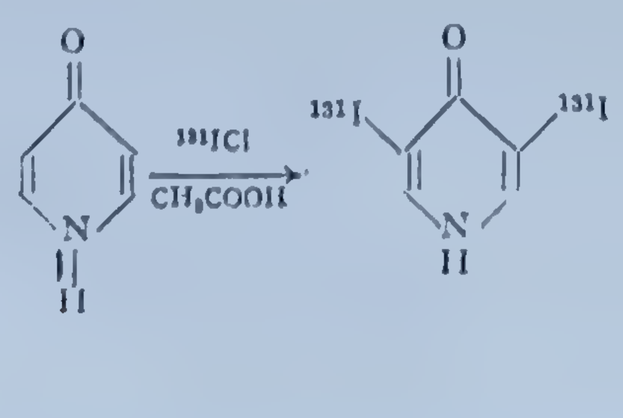


Fig. 4. Sinteze de compuși marcați cu ^{14}C folosind precursorul acidul formic-^{14}C.

c) ^{131}I. Folosind drept agent de iodurare monoclorura de iod radioactiv sau iodura de sodiu radioactivă, se obțin o serie de compuși organici iodurați prin sinteză chimică, ca de exemplu :



se adiționează la legăturile multiple, de exemplu, din cloroalchene (clorură de vinil și homologi) :

$$H_2C = CH_2 + HF \rightarrow H_3C-CH_2F$$

$$H_2C = CHCl + HF \rightarrow H_3C-CHFCl$$

$$HC \equiv CH + HF \rightarrow H_2C = CHF \rightarrow H_3C-CHF_2$$

$$Ciclo\text{-}C_3H_6 + HF \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2F$$

Unii derivați halogenați alifatici intră în reacția de schimb a halogenilor Cl, Br, I cu fluorul din HF la presiune și temperatură ridicată sau în prezența unor catalizatori ca CrF_3,

$SnCl_4$ etc.:

$$Cl_2CH-CCl_3 + HF \rightarrow Cl_2CH-CFCl_2 + HCl$$

$$ClCF_2-CF_2Cl + HF \rightarrow F_3C-CF_2Cl + HCl(+ClCF_3)$$

Unele fluoruri ale metalelor alcaline sau ale metalelor tranziționale reacționează cu halogenurile de alchil, tosilați de alchil sau halogenuri de aril activate prin grupe atrăgătoare de electroni în pozițiile *orto* și *para* față de halogen, înlocuind halogenul prin fluor. Pentru aceste reacții se folosesc solvenți de tipul Me_2N-CHO sau Me_2SO anhidri. Obținerea acizilor 2-fluorocarboxilici inferiori are loc prin reacții de schimb între acizii 2-bromocarboxilici și $^{18}F^-$ fixat pe o coloană de anionit:

$$ClH_2-CH_2OH + KF \rightarrow KCl + FCH_2-CH_2OH$$

$$CCl_4 + AgF \rightarrow AgCl + FCCl_3$$

$$FCCl_3 + AgF \rightarrow AgCl + F_2CCl_2$$

$$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3-Cl + KF \rightarrow 2,4\text{-}(NO_2)C_6H_3F + KCl$$

$$ICH_2-COOH + Hg_2F_2 \rightarrow FCH_2-COOH$$

Fluorurile metalelor tranziționale în valența superioară, cum sînt AgF_2, HgF_2, MnF_2, CoF_2, reacționează cu hidrocarburi sau derivați halogenați alifatici ori aromatici, substituind atît hidrogenul cît și halogenul prin fluor:

$$n\text{-}C_4H_{10} \xrightarrow{CoF_3} n\text{-}C_4F_{10}$$

$$\text{Naftalină} \xrightarrow{CoF_3} \text{Perfluorodecalină}$$

$$CH_3OH \xrightarrow{AgF_2} F_3C-OF$$

$$CCl_4 \xrightarrow{AgF_2} F_2CCl_2$$

Fluorurile de stibiu, în special Cl_3SbF_2, reacționează cu derivați clorurați alifatici sau aromatici ce conțin grupe activante, formînd compuși fluorurați:

$$Cl_2C=CCl-CCl_3 \xrightarrow{Cl_3SbF_2} Cl_3C=CCl-CF_3$$

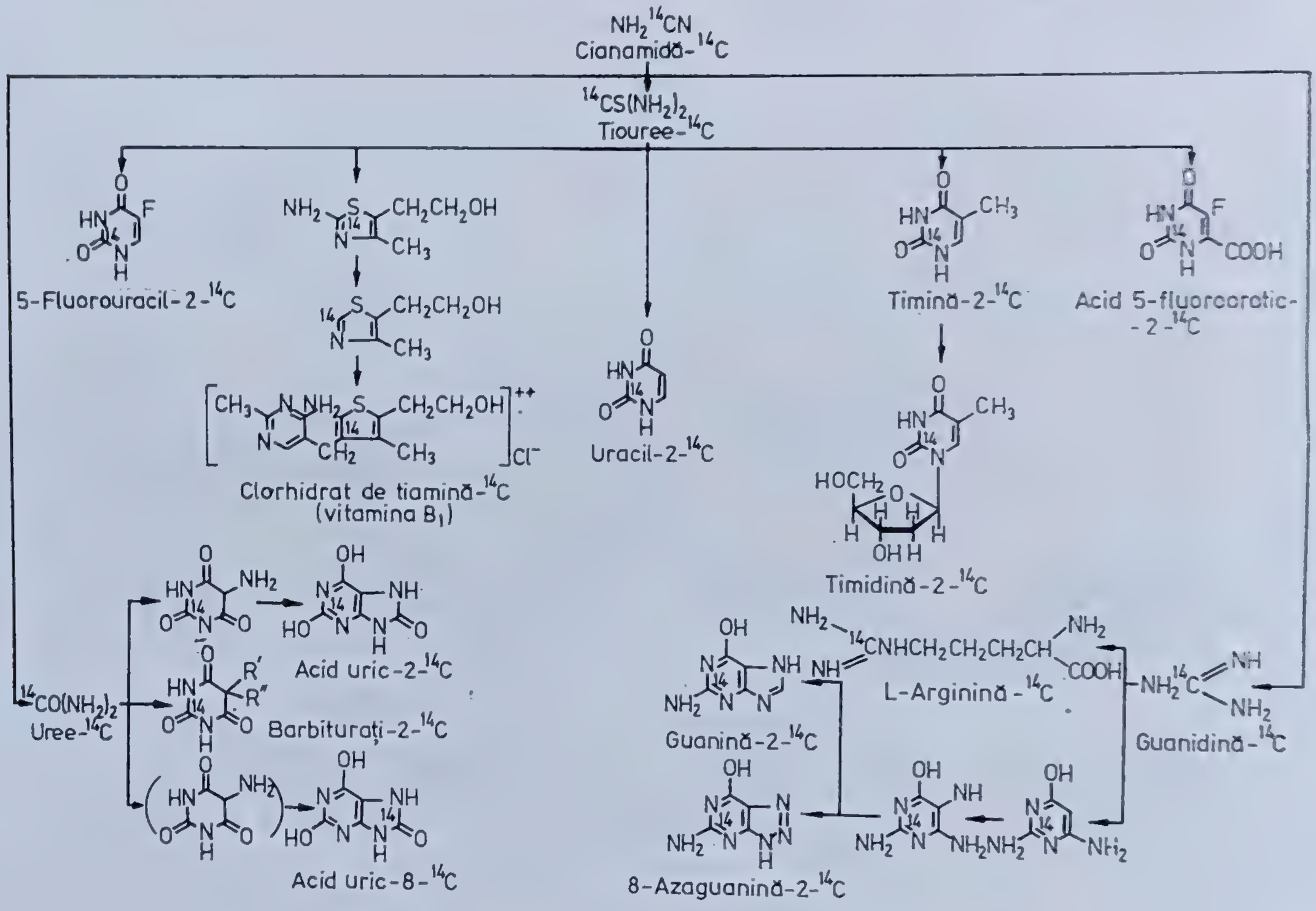


Fig. 5. Sinteze de compuși marcați cu ^{14}C folosind precursorul cianamida-^{14}C.

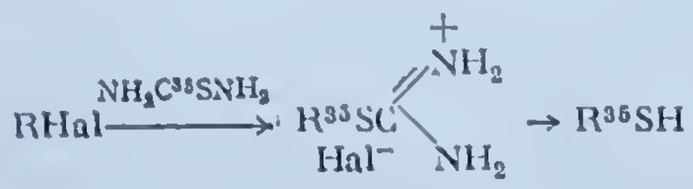
Hexclorobenzen $\xrightarrow{Cl_3SbF_2}$ 1,2-dicloro-octafluorociclohexenă. De asemenea, acidul fluoroboric HBF_4 reacționează cu compușii aromatici și heterociclici (reacția Schiemann), formînd compuși fluorurați:

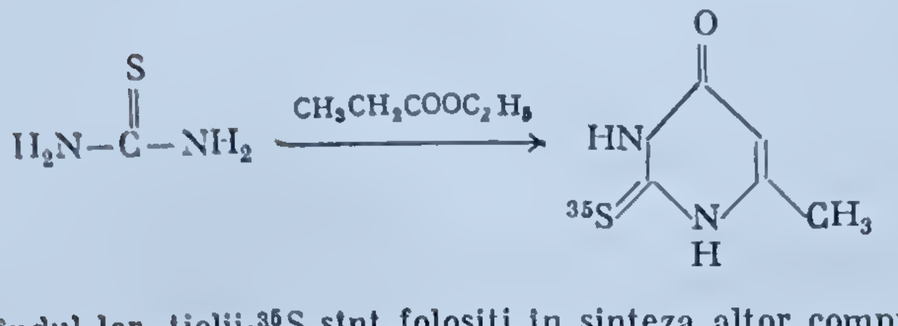
$$ArNO_2 \xrightarrow{\text{reducere}} ArNH_2 \xrightarrow[HBF_4]{HNO_3} ArN_2^+BF_4^- \xrightarrow[-BF_3-N_2]{(100-150^\circ C)} ArF$$

C.m. *cu* ^{35}S. Marcarea cu ^{35}S a compușilor organici se face pleclnd de la combinații chimice simple ca $H_2{}^{35}SO_4$ sau $Ba^{35}SO_4$, care sînt transformate în sulfuri-^{35}S ale metalelor ($Ba^{35}S$) sau hidrogen sulfurat-^{35}S, din care se obțin compușii organici marcați, ca de exemplu tioureea-^{35}S. Astfel, prin acțiunea $H_2{}^{35}S$ asupra cianamidei se obține tioureea-^{35}S, un compus cheie în sinteza chimică a compușilor marcați cu ^{35}S:

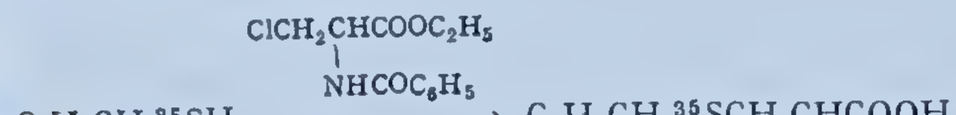
$$NCNH_2 \xrightarrow{H_2{}^{35}S} H_2N{}^{35}C(=NH)NH_2$$

În continuare, cu ajutorul tioureei marcate se pot obține tiolii marcați cu ^{35}S și compușii heterociclici, ca de exemplu 6-metil-2-tiouracil-^{35}S :



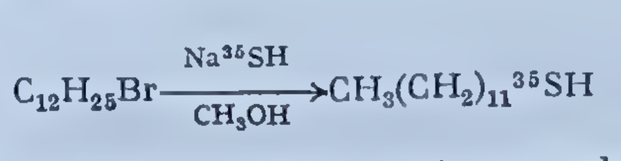


La rîndul lor, tiolii-^{35}S sînt folosiți în sinteza altor compuși organici-^{35}S, ca de exemplu benzilcisteina-^{35}S sau ciclohexil metil sulfura-^{35}S :

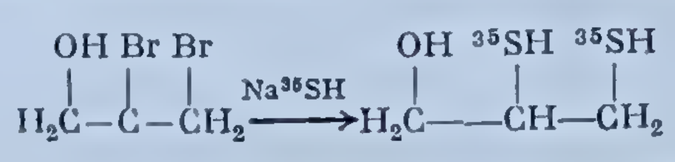


Tiolii se mai pot obține și prin reacția dintre reactivii Grignard și sulful radioactiv, conform schemei :

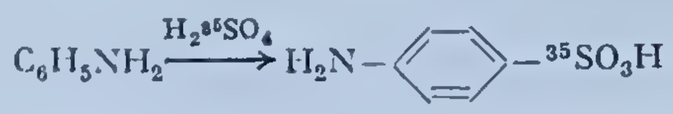
sau reacția dintre $Na^{35}SH$ și derivații compușilor bromoorganici :



În acest mod se poate obține și dimercaptopropanolul-1,2-$^{35}S_2$:

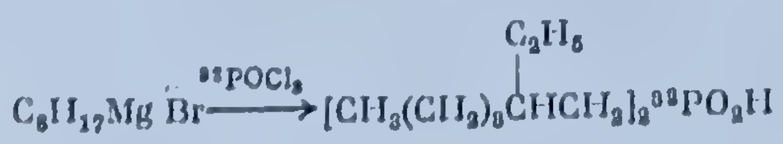


Introducerea sulfului radioactiv în inelul benzenic are loc prin reacții de sulfonare :

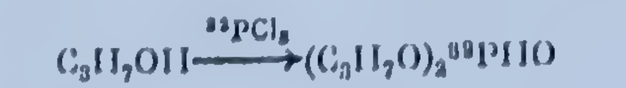


C.m. *cu* ^{32}P. Fosforul radioactiv-32 se obține în reactorii nucleari prin iradierea cu neutroni a fosforului roșu, din care se prepară pe urmă o serie de compuși simpli care conțin ^{32}P și care servesc ca substanțe inițiale în sinteza compușilor organici marcați cu ^{32}P :

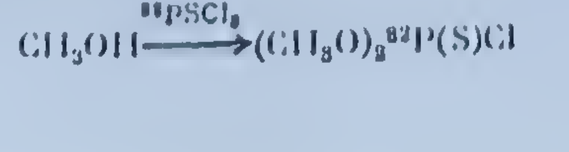
a) acid bis-(2-etilhexil)-fosfonic-^{32}P :



b) ester dizopropilfosfinic-^{32}P :



c) clorura acidului dimetiltiofosforic-^{32}P :



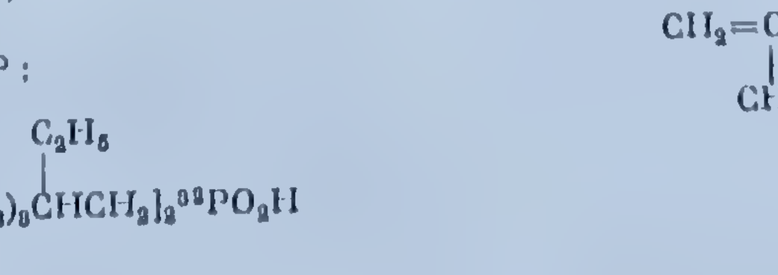
d) diferiți esteri-^{32}P :

Schimbul izotopic. Incorporarea izotopilor radioactivi în compușii organici aparținînd diferitelor clase se realizează adesea prin metoda schimbului izotopic. Astfel, dacă două molecule, una marcată radioactiv $R - {}^*X$, și alta nemarcată $R' - X$, sînt puse în contact prin intermediul unui solvent, acestea își echilibrează între ele izotopii aceluiași element, conform ecuației de schimb izotopic :

Reacții de schimb izotopic, în general, dau halogenii Cl, Br, I și calcogenii O, S, Se în anumite condiții și la anumite clase de compuși. De asemenea, hidrogenul și izotopii lui, deuteriul (^2H sau D) și tritiul (^3H sau T) dau reacții de schimb izotopic. Hidrogenul legat de elemente electronegative ca N, S, O și halogenii intră în schimb izotopic cu hidrogenul din apă, extrem de ușor, pe cînd hidrogenul legat de carbon dă reacții de schimb numai în condiții speciale, în prezență de catalizatori heterogeni sau omogeni (acizi sau baze). O variantă des utilizată a schimbului izotopic care prezintă interes practic este tritierea compușilor organici prin metoda Wilzbach, conform ecuației :

Această reacție are loc în atmosferă de tritiu gazos, sub influența radiațiilor β ale tritiului. În soluție, schimbul izotopic în poziții labile (alcooli, acizi carboxilici, fenoli, amine primare sau secundare, tioalcooli și tiofenoli în HTO) are loc instantaneu. Schimbul izotopic la carbon, în anumite cazuri, are loc rapid sau relativ rapid ; de exemplu prin dizolvarea acidului malonic în apă tritiată HTO are loc un schimb izotopic al H legat de carbon prin fixarea tritiului de același carbon. Pentru tritiereă la nucleu a compușilor aromatici, benzenoizi sau heterociclici, se folosesc catalizatori omogeni acizi, ca de exemplu acizii : sulfuric, fosforic, percloric, trifluoroacetic. În unele cazuri se folosesc catalizatori bazici, de exemplu cînd există grupe cetonice sau carboxilice. Catalizatorii heterogeni sînt folosiți sub formă de pulbere de platină ori paladiu sau adsorbiți pe suport de cărbune pentru marcarea cu tritiu a diferitelor clase de compuși organici : aminoacizi, hidrocarburi aromatice, purine, pirimidine, nucleozide, steroide etc. Cu toate că atomii de carbon din compușii organici sînt puternic fixați în catene, este posibil în cîteva locuri schimbul izotopic al carbonului neradioactiv cu cel radioactiv ^{14}C. De exemplu se poate face schimbul de atomi de carbon între glucoză și aldehida formică-^{14}C, obținînd în final glucoza-^{14}C. În mod similar, se obțin e. m. cu ^{14}C : fructoza, arabinoza și galactoza. Schimb de radicali poate avea loc între compușii organometalici de structuri diferite, ca de exemplu compuși organici cu mercur :

sau transesterificarea metacrilatului de metil :



De asemenea, obținerea cianurii de potasiu-^{14}C se face prin schimb izotopic, plecînd de la $^{14}CO_2$ sau carbonat de bariu-^{14}C, conform ecuațiilor :

O serie de compuși marcați cu ^{35}S se obțin prin schimb izotopic, ca de exemplu tioureea-^{32}S prin încălzire în sulf elementar radioactiv:

$$(NH_4)_2CS + {}^{35}S \rightarrow (NH_4)_2C^{35}S + S$$

sau alți compuși tiomarcați cu ^{35}S:

$$CH_3COSH + {}^{35}S \rightarrow CH_3CO^{35}SH + S$$

$$C_6H_5CH_2SH + {}^{35}S \leftrightarrows C_6H_5CH_2{}^{35}SH + S$$

Schimbul izotopic este de asemenea folosit pentru sinteza unor compuși metaloorganici, conform schemei:

a) $HgR_2 + {}^{203}HgX_2 \leftrightarrows {}^{203}HgR_2 + HgX_2$

b) $^{210}PbR_4 + PbR_2X_2 \leftrightarrows PbR_4 + {}^{210}PbR_2X_2$

În practica marcării radioactive a compușilor organici, adeseori schimbul izotopic se folosește ca stadiu intermediar în sinteza chimică, contribuind la reducerea treptelor laborioase ale sintezei chimice, de exemplu obținerea acidului acetic marcat cu izotopii hidrogenului prin decarboxilarea acidului malonic marcat:

$$*H_2C(COO*H)_2 \rightarrow *H_3C-COOH + CO_2$$

Sinteze radiochimice. Prin sinteze radiochimice se înțeleg acele sinteze ale **c.m.** în care încorporarea izotopilor radioactivi în aceștia are loc sub acțiunea radiațiilor nucleare, precum și prin reacția atomilor radioactivi care posedă o mare energie cinetică (cum sînt atomii de recul sau cei accelerați în acceleratorii de particule). În practica actuală de preparare a **c.m.** radioactivi, importanța acestei metode este mică, față de sinteza chimică și schimbul izotopic, cu excepția tritierii prin metoda Wilzbach, în care, în varianta modificată, moleculele supuse marcării radioactive sînt excitate prin radiațiile β proprii ale tritiului și suplimentar prin microunde, descărcări electrice, radiații ultraviolete sau radiații gamma. Marcări de substanțe chimice sub acțiunea reculului nuclear au fost folosite pentru încorporarea ^{14}C sau a T într-o serie de compuși organici prin intermediul reacțiilor $^{14}N(n, p)^{14}C$ și $^{6}Li(n, \alpha)T$ utilizate ca surse de ^{14}C și respectiv T cu înalte activități specifice. În practică, se iradiază în reactorii nucleari compuși ce conțin azot sau litiu (sau amestecuri de asemenea compuși cu substanțele care urmează a fi marcate). Pentru separarea **c.m.** din aceste amestecuri, se utilizează metode fizico-chimice de separare, adăugînd mici cantități de purtător. Prin metoda radiochimică se mai pot marca o serie de compuși organici cu: ^{35}S, ^{36}Cl, ^{82}Br, ^{125}I și ^{13}N.

Biosinteză. Prin biosinteză se înțelege metoda de obținere a unor molecule (marcate), folosind o reacție *in vivo* sau *in vitro* a unui substrat (precursor) cu unele organisme (microorganisme) sau enzime introduse într-un mediu. În calitate de catalizator se pot alege: corpul unui animal, organe separate din animale, plante, alge, microorganisme, fungi, fermenți (drojdie) și sisteme enzimatice. Unii compuși organici cu o structură complicată, avînd o configurație sterică determinată, se pot marca radioactiv mai ușor prin biosinteză decît prin sinteză chimică. Printre acești compuși, menționăm zaharurile, vitaminele, hormonii, polipeptidele, polinucleotidele, aminoacizii, antibioticele, enzimele, lipidele, alcaloizii etc. Biosinteza se poate caracteriza după natura substratului: a) anorganic, compus din $^{14}CO_2$, $^{13}NH_3$, HTO, HDO, b) organic — care poate fi de sinteză chimică ca acetat, glucoză-1-^{14}C sau biosintetic ca glucoza-^{14}C(G). De asemenea, biosinteza se mai caracterizează și prin natura catalizatorului: enzime purificate, țesuturi animale sau vegetale, componente microbiologice etc. Folosind metoda biosintezei a fost obținută o gamă largă de compuși organici marcați radioactiv, dintre care menționăm următorii: vitamina B_{12}-$^{57,58}Co$, proteine-^{14}C, gamma-globuline-T, penicilină-^{35}S, L-selenometionină-^{75}Se, clorotetraciclină-^{14}C etc.

Metode de marcare cu izotopi stabili

C.m. *cu deuteriu.* Deuteriul, prin costul său redus, a devenit izotopul stabil cel mai des utilizat, disponibil oricărui laborator, de obicei sub formă de apă deuterată D_2O 99,8%, iar pentru anumite utilizări, sub multe alte forme chimice disponibile comercial. Dintre acestea, solvenții pentru rezonanța magnetică nucleară și-au cucerit de mult un loc privilegiat, începînd cu cel mai important, deuterocloroformul, $CDCl_3$: neavînd protoni, el se folosește în rezonanța magnetică nucleară protonică ^1H—RMN, deoarece are o mai mare putere de dizolvare decît CS_2 sau CCl_4. Alți solvenți deuterați pentru ^1H—RMN sînt hexadeuteroacetona $D_3C-CO-CD_3$, hexadeuterobenzenul C_6D_6, hexadeuterodimetilsulfoxidul $(D_3C)_2SO$, trideuteroacetonitrilul D_3C-CN. *Obținerea compușilor deuterați.* Obținerea compușilor marcați cu deuteriu în poziții stabile (cu legături C—D, căci legăturile O—D, N—D și S—D sînt labile, schimbînd ușor D cu H în apă) se efectuează prin trei metode: schimb izotopic, sinteză chimică și biosinteză. Schimbul izotopic este metoda cea mai simplă, dar limitele de aplicabilitate trebuie bine înțelese. Profitînd de deuterarea instantanee în D_2O a carboxilului și de ușoara decarboxilare a acizilor malonici și glioxilici substituiți se pot obține ușor α-deutero-derivați ai acidului acetic, respectiv ai aldehidelor. Prepararea cea mai convenabilă a acizilor deuterați este din clorurile acide cu D_2O, dar se poate folosi și schimbul izotopic direct:

$$DOOC-CH_2-COOD \xrightarrow{-CO_2} DCH_2-COOD \rightarrow DCH_2-COOH$$

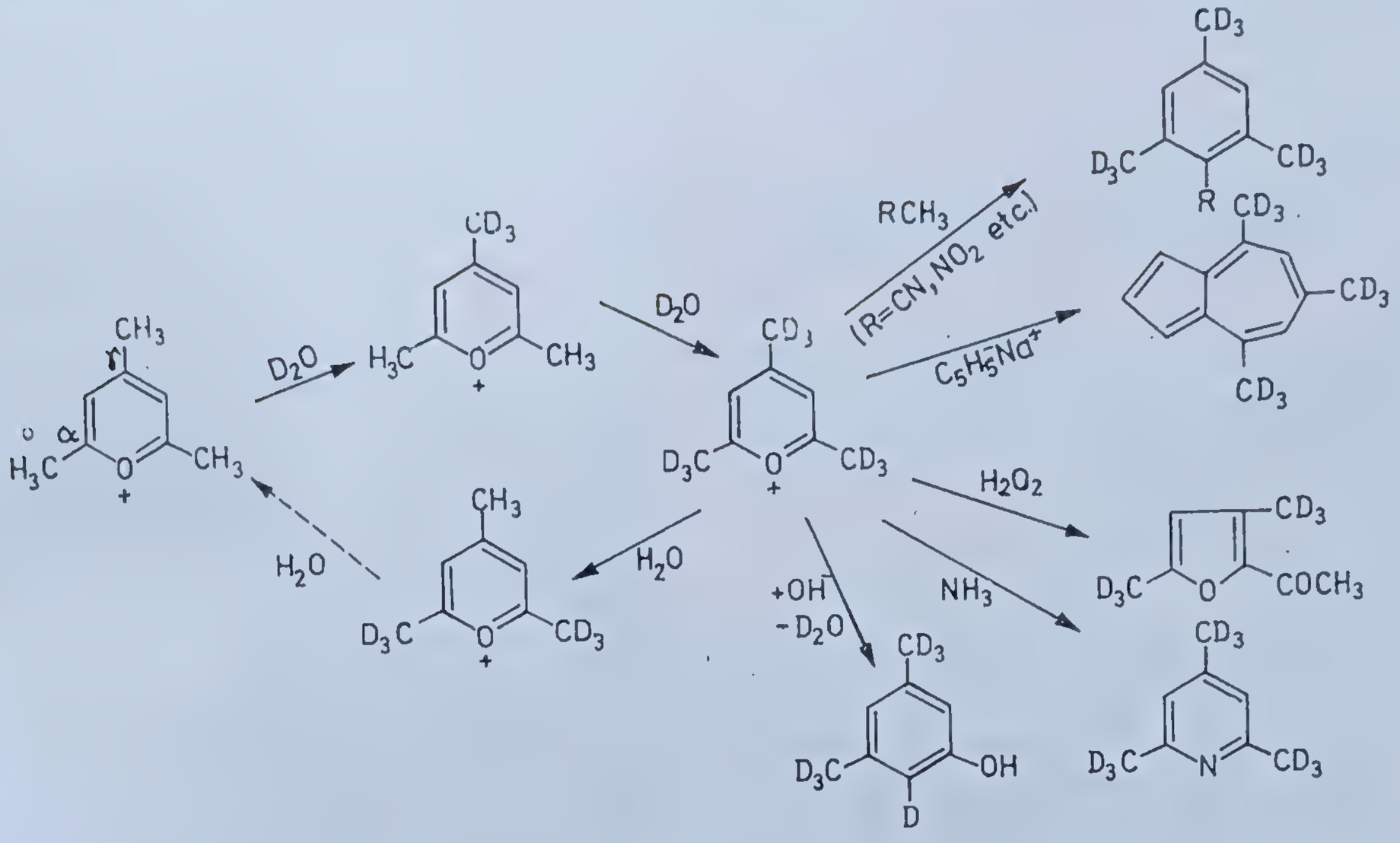
$$C_6H_5-CO-COOD \xrightarrow{-CO_2} C_6H_5=CD=O$$

Tot prin decarboxilare se pot obține derivați deuterați heterociclici (piridină, benzofuran etc.). Metodele cele mai des folosite pentru schimbul izotopic utilizează catalizatori omogeni (baze sau acizi). În primul caz se formează carbanionii cu catalizatori bazici, care pot apoi adiționa deuteroni din solvent, iar în al doilea caz se produc carbocationii cu catalizatori acizi, care schimbă hidrogenul mai ușor. Exemple pentru primul caz îl constituie deuterările în amoniac lichid cu amiduri alcaline drept catalizatori. Exemple pentru cazul al doilea îl constituie deuterările olefinelor sau clorurilor terțiare în prezența DCl:

$$(H_3C)_3CCl \underset{}{\overset{-HCl}{\rightleftharpoons}} H_2C=C(CH_3)_2 \xrightarrow{+DCl} DCH_2-C(CH_3)_2Cl \xrightarrow{etc.}$$

$$\xrightarrow{etc.} (D_3C)_3CCl$$

ori deuterarea electrofilă la nucleu aromatic care cere drept catalizatori acizi tari Brönsted ori Lewis. Benzenul-d_6 se prepară din DCl și benzen în prezența clorurii de aluminiu. Dintre compușii cu grupe metil active, se disting cîțiva derivați heterociclici care dau schimb izotopic extrem de ușor (săruri de piriliu, săruri de triaziniu). Metilii din poziția γ ai cationului de 2,4,6-trimetiliniu se deuterează și dedeuterează mai rapid decît cei din poziția α, ceea ce permite deuterări selective, așa cum se vede din formulele de mai jos. Plecînd de la sărurile de piriliu metil-deuterate astfel marcate se pot obține apoi prin sinteză chimică alte clase de compuși metil-deuterați (hidrocarburi aromatice din clasa benzenului și naftalinei, fenoli, acizi, nitrili, cetone și nitroderivați aromatici, furani, azulene etc.), care nu pot fi obținuți prin schimb direct:



Compușii enolizabili se pot deutera prin schimb izotopic cu solvenți deuterați, catalizat atît de baze cît și de acizi. Astfel se deuterează cetonele în pozițiile α față de grupa carbonil :

$$RCOCH_2R' \rightleftharpoons R-C(OH)=CHR' \xrightleftharpoons{D_2O} R-C(OD)=CHR' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-CO-CHD-R' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons RC(OH)=CD-R' \xrightleftharpoons{D_2O} R-C(OD)=CD-R' \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-C(=O)-CD_2-R'$$

Dacă se trece un compus carbonilic cu hidrogeni enolizabili peste o coloană cromatografică de Al_2O_3 saturată în prealabil cu D_2O, se produce deuterarea totală ; această tehnică este des folosită în cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă. Uneori se cuplează această reacție cu decarboxilarea, pentru a o ușura, de exemplu, pentru obținerea acetofenonei deuterată la metil :

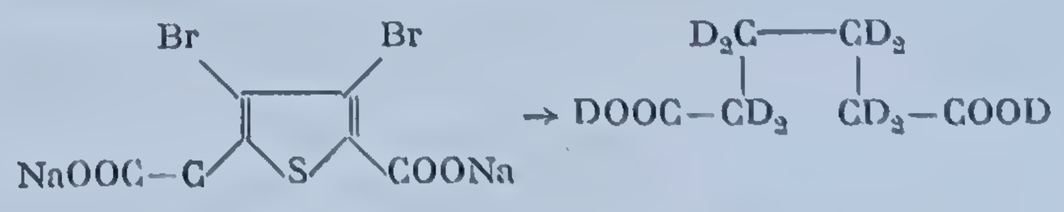
$$C_6H_5-CO-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow[DCl]{D_2O} \xrightarrow[DCl]{D_2O} C_6H_5-CO-CD_2-COOD \xrightarrow[-CO_2]{100°C} C_6H_5-COCD_3$$

Metoda a fost aplicată cu succes la obținerea steroidelor deuterate dar are dezavantajul că unele enzime provoacă dedeuterarea din aceste poziții α. Fenolii sînt înrudiți cu enolii, de aceea ei se deuterează ușor în pozițiile *orto* și *para* față de hidroxil. Pe această cale au fost obținuți derivați deuterați ai dihidroxilfenilalaninei (DOPA) sau ai morfinei. α-deuterarea acizilor carboxilici se realizează de obicei prin încălzirea la presiune în D_2O a sării de potasiu RCOOK cu KOD. Acești acizi pot fi decarboxilați sau bromodecarboxilați (reacție Hunsdiecker) ; de exemplu, obținerea $CBrD_3$:

$$CD_3COOAg \xrightarrow[-AgBr\ -CO_2]{Br_2} CBrD_3$$

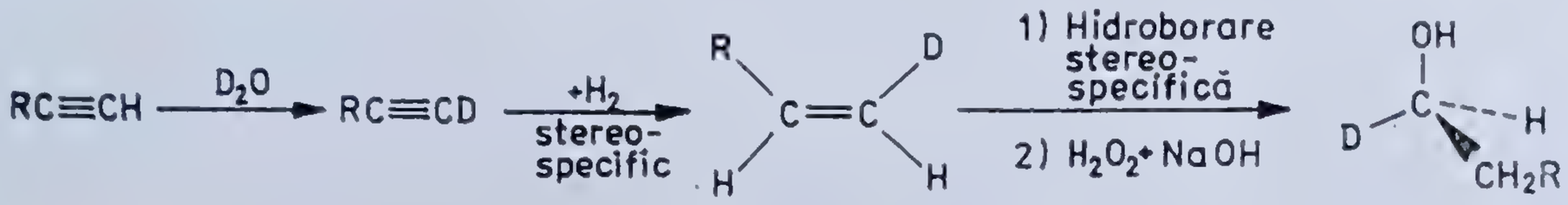
Catalizatorii heterogeni metalici (nichel, platină) sînt folosiți pentru deuterări de hidrocarburi și amine aromatice în D_2O, de exemplu benzen hexadeuterat. Pentru hidrocarburi, cetone sau acizi aromatici sau alifatici s-a recomandat folosirea NaOD și Na_2O_2 în D_2O, în prezență de catalizator Adams (Pt) : se poate astfel obține acid stearic perdeuterat. Mai rar se folosește schimbul izotopic cu D_2 gazos, căci adesea au loc și adiții ori dehalogenări. În ultimii ani s-au răspîndit catalizatorii metalici omogeni, derivați ai platinei, iridiului, rutenițului și rodiului, care sînt extrem de activi.

Sinteza chimică folosește în principal trei metode : adiția D_2 la legături multiple, reducerile cu deuteruri metalice și înlocuirea directă sau prin intermediul compușilor organometalici a halogenului prin deuteriu. Acidul stearic deuterat la carbonii 8 și 9 se obține astfel prin adiția catalitică a deuteriului gazos la acidul oleic, dar apar și produși secundari cu deuterare mai avansată. În prezența nichelului Raney, sulful din ciclul tiofenului este redus la hidrogen sulfurat și îndepărtat din moleculă ca și halogenii ; aceasta permite, de exemplu, obținerea acidului adipic din acid 3,4-dibromotiofen-2,5-dicarboxilic în D_2O cu NaOD :

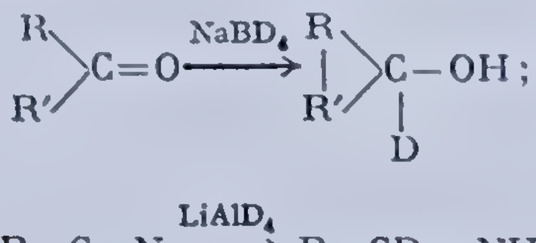


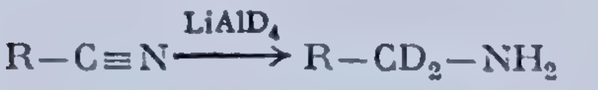
Uneori, în loc de deuteriu elementar, se folosesc alți reactivi pentru a satura cu deuteriu duble legături C=C, de exemplu, dideutero-diimidă DN=ND, sau perdeutero-diboran B_2D_6. Legăturile C=C nu reacționează cu hidruri metalice complexe, dar reacționează cu diboran, în reacția numită hidroborare. Din trialchilboranii rezultați intermediar se pot obține alcooli, hidrocarburi, cetone, derivați halogenați. Obținerea alcoolilor α-deuterați creează o asimetrie izotopică care se

traduce într-o mică rotație optică datorită exclusiv diferenței dintre izotopii hidrogenului :



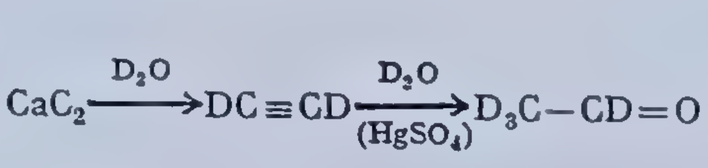
Deuterurile metalice cele mai folosite sînt $LiAlD_4$ și $NaBD_4$. Prin reacție cu aldehide, cetone, nitrili, esteri, epoxizi, amide, halogenuri, sulfonați sau tosilați de alchil se obține o varietate de produși, de exemplu alcooli și amine deuterate în α față de grupa funcțională :





Metoda a fost aplicată cu mult succes la prepararea steroidelor marcate. Dat fiind că în reacție se creează un nou centru asimetric, reducerea duce la compuși racemici. Metoda înlocuirii halogenului cu deuteriu decurge cel mai simplu prin intermediul unui derivat Grignard ; descompunerea acestuia cu D_2O duce la compusul deuterat :

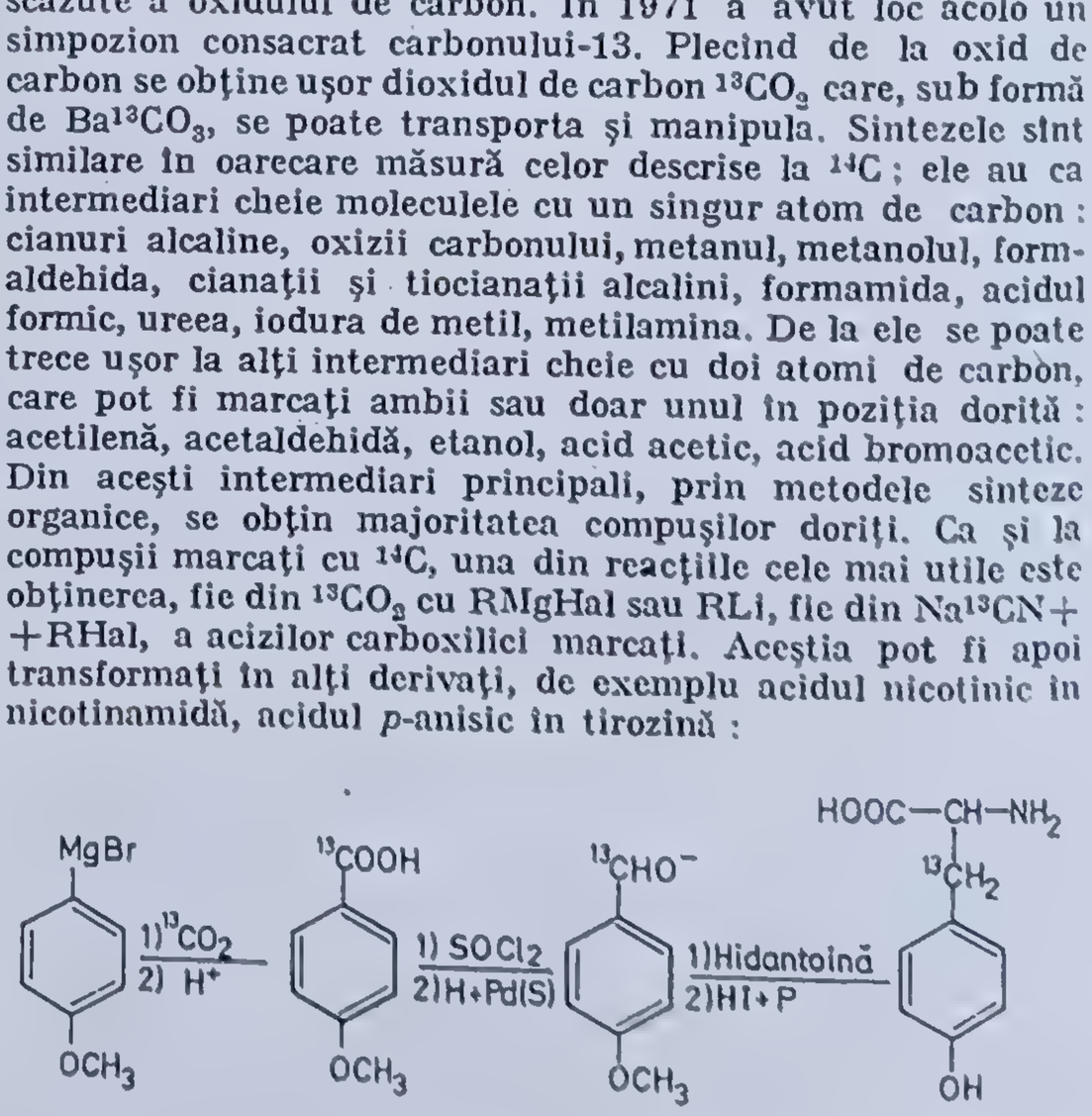
Mai rar se folosește dehalogenarea cu Zn + DCl, cu sodiu și alcooli ROD, cu amalgam de sodiu și D_2O, sau cu hidruri metalice deuterate complexe. Există și unele metode de sinteză care nu pot fi încadrate în categoriile de mai sus. Astfel sînt obținerea perdeutero-acetaldehidei din carbid și D_2O :



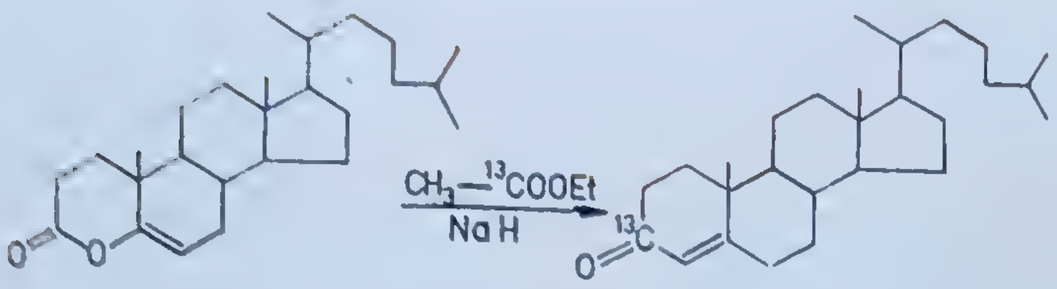
Biosinteza se folosește pentru a obține compuși biologic activi atunci cînd metodele descrise mai sus nu sînt aplicabile sau cînd se dorește obținerea de enantiomeri puri conținînd deuteriu. Folosirea algelor în biosinteze este descrisă și la obținerea compușilor marcați cu ^{13}C ; utilizînd apa grea D_2O 99,8% ca mediu de cultură, algele (*Scenedesmus obliquus* și *Chlorella vulgaris*) pot fi făcute să trăiască fără dificultăți dacă ele sînt întîi adaptate la D_2O 90%. Din 6 litri de suspensie se izolează cca 50 g celule centrifugate și uscate. Hidrolizînd proteinele cu H_2O, se pot obține aminoacizii total deuterați în pozițiile stabile ; cele labile sînt cele de la COOH și NH_2, precum și următoarele : pozițiile *orto* (2 și 6) în tirozină poziția 2 în histidină, poziția β a acidului asparagic (aspartic), și poziția γ a acidului glutamic. Unele firme comerciale livrează și alți produși deuterați de biosinteză : zaharuri, steroizi etc. Deuterările enzimatice ale unor substrate sintetice permit atingerea unor stereospecificități negalate pînă în prezent de metodele chimice. Enzimele fiind chirale disting protonii prochirali H^{proR} și H^{proS} ai unei grupe $X—CH_2—X'$ cînd $X \neq X'$. De aceea, oxidoreducerile cu NAD/BADH sînt stereospecifice : în oxidarea etanolului cu NAD este întîi extras H^{proR}, înregistrînd repetat, la timpi scurți, abundențele acestora în timpul eluției gaz-cromatografice. În acest fel, spectrometrul de masă funcționează ca un detector de înaltă sensibilitate și specificitate pentru moleculele separate prin cromatografia de gaze, ceea ce mărește domeniul de detecție al unor substanțe pînă la cantități infime, de ordinul nano- sau picogramelor în probă, nedecelabile prin tehnica obișnuită. Această metodă a fost folosită prima dată pentru identificarea metaboliților clorpromazinei în singe. Cu ajutorul ei, detecția atinge nivelul de sensibilitate al radioizotopilor. Un exemplu îl constituie identificarea metaboliților nortriptilinei în urina și bila umană : *N*-trideuterometil-derivatul sintetizat și amestecat în proporție comparabilă cu medicamentul nemarcat duce la apariția unui dublet caracteristic în spectrul de masă, distanța între picuri fiind de trei unități de masă. Tratarea extractelor de urină cu anhidridă trifluoroacetică (pentru înlocuirea grupelor OH și NH_2 cu $OCOCF_3$ și $NHCOCF_3$, ceea ce mărește volatilitatea) urmată de analiza prin SM—CG sau prin fragmentografie de masă a permis identificarea metaboliților. Decelarea urmelor de droguri în pacienții suspecți folosește „purtători" marcați cu izotopi stabili, de exemplu bis-(trimetilsilil)-morfină și bis(tri-d_3-metilsilil)morfină în analiza extractului de urină, și examinarea prin SM—CG a dubletului rezultat (nivel de nanograme) ; metoda este comparabilă cu cea folosind radioimunodozare sau imunodozări enzimatice și superioară altor metode (cromatografice, marcaj cu spin, inhibarea hemoaglutinării).

De o largă folosire se bucură utilizarea solvenților deuterați (C_6O_6, D_3CCOCD_3, D_3CSOCD_3 și în special deuterocloroformul $CDCl_3$) în rezonanța magnetică nucleară.

C.m. *cu carbon-13. Obținerea* **c.m.** *cu* ^{13}C. În ultimii 10 ani, efectele fiziologice ale înlocuirii parțiale sau totale a ^{12}C cu ^{13}C în celulele vii au fost cercetate în amănunt, folosind cantitățile apreciabile separate la *Los Alamos Scientific Laboratory* din S.U.A., prin distilarea la temperaturi foarte scăzute a oxidului de carbon. În 1971 a avut loc acolo un simpozion consacrat carbonului-13. Plecînd de la oxid de carbon se obține ușor dioxidul de carbon $^{13}CO_2$ care, sub formă de $Ba^{13}CO_3$, se poate transporta și manipula. Sintezele sînt similare în oarecare măsură celor descrise la ^{14}C ; ele au ca intermediari cheie moleculele cu un singur atom de carbon : cianuri alcaline, oxizii carbonului, metanul, metanolul, formaldehida, cianații și tiocianații alcalini, formamida, acidul formic, ureea, iodura de metil, metilamina. De la ele se poate trece ușor la alți intermediari cheie cu doi atomi de carbon, care pot fi marcați ambii sau doar unul în poziția dorită : acetilenă, acetaldehidă, etanol, acid acetic, acid bromoacetic. Din acești intermediari principali, prin metodele sinteze organice, se obțin majoritatea compușilor doriți. Ca și la compușii marcați cu ^{14}C, una din reacțiile cele mai utile este obținerea, fie din $^{13}CO_2$ cu RMgHal sau RLi, fie din $Na^{13}CN$ + + RHal, a acizilor carboxilici marcați. Aceștia pot fi apoi transformați în alți derivați, de exemplu acidul nicotinic în nicotinamidă, acidul *p*-anisic în tirozină :



Marcarea steroidelor cu ^{13}C are loc cel mai ușor la catena laterală legată de inelul ciclopentanic, dar există și metode de marcare la porțiunea perhidrofenantrenică a moleculei, plecînd de la o lactonă steroidică și de la un ester al acidului acetic-1-^{13}C, rezultînd Δ^4-colesten-3-onă-3-^{13}C.



Pentru obținerea compușilor general sau uniform marcați se preferă *biosinteza*, fie vegetală, fie animală. Pentru obținerea amidonului și glucozei uniforme marcate, 1,5 kg frunze de tutun (*Nicotiana tabacum*) sînt ținute 24 h la întuneric în soluție nutritivă și apoi lăsate 40 h la lumină într-o atmosferă de $^{13}CO_2$ 83%, concentrația scăzînd de la 10% la 0,3% și consumîndu-se în total 125 g $^{13}CO_2$. Frunzele mărunțite au fost apoi extrase cu etanol 80%; din extract, după filtrarea pe celită, deionizare pe schimbători de ioni, separare pe o coloană cromatografică cu diametrul de 5 cm și 1 m lungime, umplută cu Dowex-50 în forma Ba^{2+} și prin cristalizare, se obțin 6,5 g glucoză-U-^{13}C, 7 g fructoză-U-^{13}C și 5 g zaharoză-U-^{13}C cu conținut 81% de ^{13}C. Reziduul extracției etanolice se triturează cu acid percloric, apoi se tratează cu soluție de $K^+I^-_3$, care formează complexul cu iod al amidonului. După tratarea cu hidroxid de sodiu, se precipită amidonul-U-^{13}C brut (35 g, conținut 76% ^{13}C) cu etanol. Pentru obținerea unor cantități suplimentare de D-glucoză (27 g, conținut 81% ^{13}C), acest amidon se poate hidroliza în prezență de acid trifluoroacetic. Pentru obținerea D-galactozei-U-^{13}C (7,5 g) și a gliceralului-U-^{13}C (4 g) s-au cultivat alge marine roșii *Gigartina* (loturi de cca 5 kg, timp de iluminare 11 h, 30 g $^{13}CO_2$ de îmbogățire 92%). Galactozilglicerolul format, după izolarea prin cromatografie, cîntărește 10,5 g, ceea ce corespunde unui randament de 36% bazat pe $^{13}CO_2$; hidroliza cu acid trifluoroacetic dă produșii doriți. Biosinteza vegetală a mai fost utilizată pentru a obține acidul acetic-U-^{13}C din $^{13}CO_2$ (ciuperca *Candida utilis*); folosind substrat sintetic, din glicina marcată cu ^{13}C s-a obținut ^{13}C-coproporfirina III (cu *Rhodopseudomonas spheroides*) iar din glucoza marcată cu ^{13}C s-a obținut acid lactic-U-^{13}C cu *Lactobacillus*. Pentru obținerea diverselor antibiotice marcate cu ^{13}C s-au utilizat biosinteze plecînd de la substraturi sintetice: nibomicina este sintetizată de *Streptomyces spectabilis*, plecînd de la $CH_3—{}^{13}COONa$, iar streptovaricina *D* de la $CH_3—CH_2—{}^{13}COONa$. Biosinteza animală a fost mai puțin folosită, dar s-a testat înlocuirea avansată a carbonului din organismele inferioare și superioare cu ^{13}C, fără efecte adverse.

Aplicațiile **c.m.** *cu* ^{13}C. Printre aplicațiile clinice ale **c.m.** cu ^{13}C, trebuie menționat diagnosticul diabetului prin studiul vitezei de expirare a dioxidului de carbon la ingerarea orală de glucoză-1-^{13}C. Asemenea studii, întreprinse inițial cu ^{14}C, prezintă avantajul că pot fi efectuate cu ^{13}C chiar la copii și femei gravide. În mod similar, urmărirea $^{13}CO_2$ expirat în urma administrării intravenoase de glicină-1,2-$^{13}C_2$ (50 mg/kilocorp, îmbogățire 80—90%) permite diagnoza unor tulburări metabolice cum sînt hiperglicemia ne-cetonică și acidemia metilmalonică sensibilă la tratamentul cu vitamina B_{12}, unde viteza de decarboxilare și apariția $^{13}CO_2$ în aerul expirat sînt reduse față de subiecții normali, în timp ce sindromul de hiperuricemie Land Lesch-Nyhan duce la viteze normale de expirare.

C.m. *cu azot-15. Obținerea* **c.m.** *cu* ^{15}N. Azotul-15 se obține sub formă de săruri de amoniu, de acid azotic, sau de azotați. Toate sintezele și biosintezele pleacă de la aceste materii prime. Prin reducerea cu praf de plumb, ionul $^{15}NO_3^-$ se transformă în nitrit $^{15}NO_2^-$ care servește la introducerea grupelor diazoice sau nitrozo, care la rîndul lor se pot reduce la grupe hidrazo NH—$^{15}NH_2$ sau grupe aminice — $^{15}NH_2$. Grupele aminice aromatice se obțin și pe altă cale, plecînd de la acid azotic, și anume nitrarea aromatică, urmată de reducere. Prin reacția esterului malonic cu $Na^{15}NO_2$ urmată de reducere și acetilare rezultă ester acetilaminomalonic, de la care se pot obține o serie de aminoacizi racemici marcați cu ^{15}N:

$$H_2C(COOEt)_2 \xrightarrow[-H_2O]{H^{15}NO_2} O{=}{}^{15}N-CH(COOEt)_2 \rightarrow$$

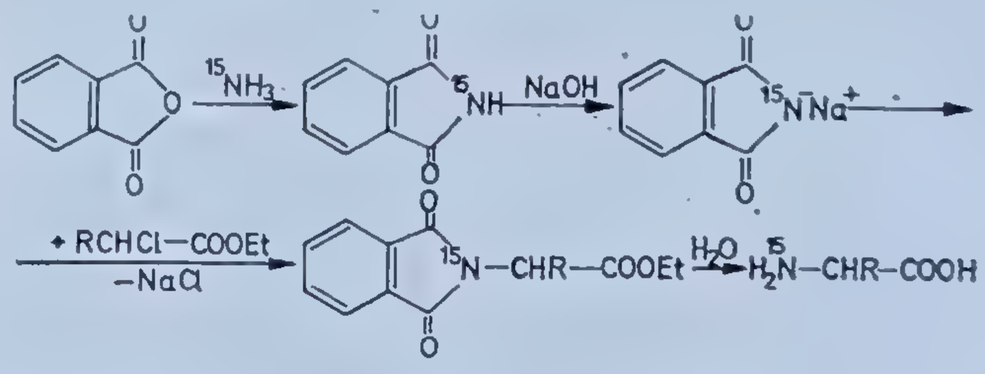
$$\rightarrow Ac^{15}NHCH(COOEt)_2 \xrightarrow[EtOH]{NaOEt}$$

$$\xrightarrow[EtOH]{NaOEt} [Ac^{15}NH-C(COOR)_2]^- Na^+ \xrightarrow[-NaCl]{RCl}$$

$$\xrightarrow[-NaCl]{RCl} Ac^{15}NH-CR(COOEt)_2 \xrightarrow[-EtOH]{H_2O}$$

$$\xrightarrow[-EtOH]{H_2O} H_2{}^{15}N-CR-(COOH)_2 \xrightarrow{-CO_2} H_2{}^{15}N-CHR-COOH$$

Primele sinteze de aminoacizi marcați cu ^{15}N folosind amoniacul drept materie primă, de exemplu glicina, α-alanina, β-alanina, leucina, lizina (la oricare din atomii de azot, fenilalamina etc. racemice) se obțin plecînd de la ftalimidă-^{15}N:



S-au elaborat de asemenea metode de sinteză pentru bazele purinice și pirimidinice. Plecînd tot de la $^{15}NH_3$ se obțin aminoacizi marcați (fenilalanină, tirosină, acid glutamic) și prin aminarea respectivă a cetonelor în prezență de catalizatori de paladiu:

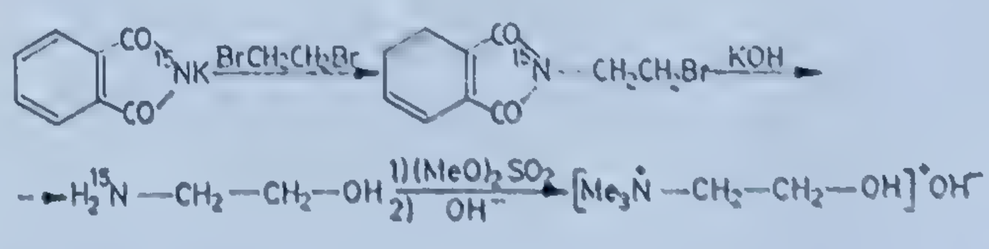
$$R-CO-COOH \xrightarrow[(Pd)]{{}^{15}NH_3+H_2} R-\underset{\displaystyle {}^{15}NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

Marcarea cu ^{15}N a creatinei în grupa guanidinică tautomeră pleacă de la cianamida marcată, care se condensează cu sarcozina; analog se obține arginină-guanido-^{15}N:

$$BrCN \xrightarrow{{}^{15}NH_3} {}^{15}NH_2-CN \xrightarrow{CH_3-NH-CH_2-COOH}$$

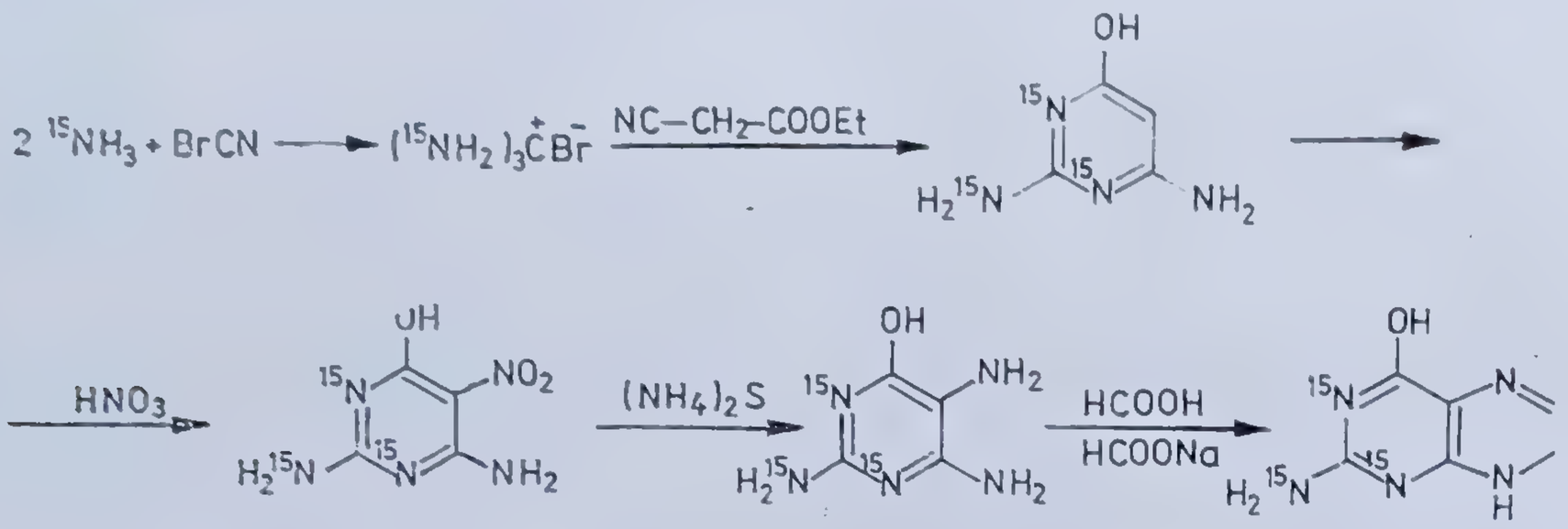
$$\xrightarrow{CH_3-NH-CH_2-COOH} CH_3-\underset{\displaystyle CH_2-COOH}{\underset{|}{N}}-C(=NH)-{}^{15}NH_2$$

Sinteza colinei-^{15}N plecînd de la ftalimida-^{15}N menționată mai sus:



Marcarea bazelor purinice și pirimidinice se poate realiza plecînd de la uree-$^{15}N_2$ sau de la amoniac, care se transformă cu bromocian în guanidină marcată, iar aceasta prin

etapele următoare duce la guanină-1,2,3-$^{15}N_3$:



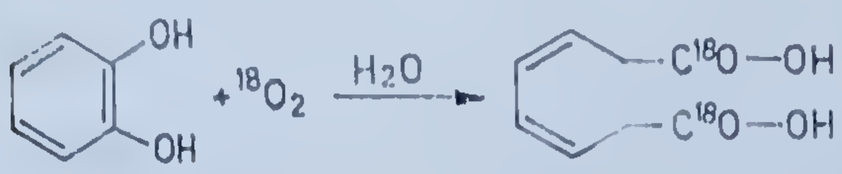
Biosinteza a fost și ca folosită pentru obținerea aminoacizilor, peptidelor, proteinelor, polinucleotidelor și a bazelor purinice ori pirimidinice, în special prin cultura algelor autotrofe pe medii care conțineau $^{15}NH_4Cl$ ca singură sursă de azot. Biosinteze microbiene au fost și ele folosite; culturile de *Escherichia coli* metabolizează acidul fumaric în prezență de $^{15}NH_4Cl$ ducînd la acid aspargic-^{15}N; acizii nucleici izolați din aceste culturi sînt marcați total cu ^{15}N.

Aplicațiile **c.m.** *cu* ^{15}N. Majoritatea aplicațiilor **c.m.** cu ^{15}N privesc agricultura și industria de îngrășăminte, dovedindu-se prin marcare cu ^{15}N că din nitratul de calciu, azotul se asimilează în proporție de 23%, din sulfatul de amoniu 63%, iar din uree 76%. Există însă și unele aplicații în medicina veterinară și umană. În medicina veterinară și zootehnie s-a cercetat asimilarea azotului prin adaosul de uree-^{15}N în nutrețul vitelor. Tot cu ajutorul compușilor marcați cu ^{15}N s-au stabilit la cornute și porcine vitezele de sinteză proteică și de degradare proteică. Comparînd conținutul de ^{15}N din plasma sangvină a venei porta cu cea a plasmei din carotidă, s-a demonstrat că la administrarea de $^{15}NH_4^+$ are loc o incorporare rapidă a azotului-15 în aminoacizii neesențiali, în timp ce aminoacizii esențiali rămîn nemodificați. Acest fenomen duce la mici diferențe de abundență izotopică a ^{15}N între aceste tipuri de aminoacizi; șobolanii hrăniți cu proteine de soia conținînd ^{15}N în abundență naturală sintetizează proteine (ficat, mușchi) cu conținut puțin mai ridicat în ^{15}N decît în hrană la aminoacizii neesențiali (prolină, glutamină, α-alanină și asparagină), în timp ce aminoacizii esențiali (de exemplu lizină, hialidină) au abundență egală cu a celei din hrană. Acest fapt se explică prin efectul izotopic ce însoțește degradările mult mai frecvente ale aminoacizilor neesențiali. Mecanismul fixării azotului de către bacterii a fost elucidat cu $^{15}N_2$, observîndu-se că primii produși organici azotați sînt acidul glutamic și glutamina, iar aceștia servesc prin transaminare la obținerea altor compuși azotați. Dintre aplicațiile medicale, merită citată stabilirea faptului că concentrația sporită a ureei în sînge la bolnavii care prezintă sindromul Down nu se datorează unei creșteri a sintezei, ci unei scăderi a excreției ureei. Metabolismul azotului în cazurile de uremie sau de afecțiuni hepatice a fost studiat prin administrarea de săruri (citrat, lactat, acetat) de amoniu-^{15}N, de uree, sau de aminoacizi marcați. O aplicație demnă de menționat este folosirea diluției izotopice în scopuri analitice cantitative. Încă în 1940, Rittenberg și Foster au determinat cu ajutorul glicinei, acidului glutamic și asparagic marcați cu ^{15}N, conținutul acestor aminoacizi în hidrolizatele de proteină, folosind spectrometria de masă pentru obținerea raporturilor izotopice.

C.m. *cu oxigen-18. Obținerea* **c.m.** *cu* ^{18}O. Oxigenul-18 (abundență naturală 0,204%, spin nuclear nul) este apreciabil mai ieftin decît al treilea izotop stabil al oxigenului, ^{17}O (abundență naturală 0,037%, spin nuclear 5/2). De aceea, ultimul izotop nu se folosește decît în studii care pun în valoare faptul că ^{17}O este singurul izotop stabil al oxigenului cu spin nuclear nenul, care deci poate fi evidențiat prin rezonanță magnetică nucleară (RMN) sau prin rezonanță paramagnetică electronică (RPE sau RES). Avantajul folosirii ^{17}O este localizarea directă a poziției marcajului dacă se dispune de un aparat RMN pentru acest nuclid, ale cărui aplicații vor crește sigur în viitor. Plecînd de la apa-^{18}O s-au obținut o serie de **c.m.** cu ^{18}O, mult folosiți în ultimii 20 de ani, în studii chimice sau biomedicale. Încorporarea oxigenului-18 se realizează prin schimb izotopic, sinteză chimică sau biosinteză. Schimbul izotopic are loc doar la oxigenul dublu legat (aldehide, cetone, acizi carboxili ci și derivații lor), nu și la oxigenul simplu legat (alcooli, fenoli, eteri), ceea ce se explică ușor prin mecanismul reacției (atac nucleofil al $^{18}OH^-$ asupra carbonilului). Astfel, aminoacizii se marchează prin încălzire la 125°C sub presiune în $H_2{}^{18}O$, în prezența acidului clorhidric, timp de cîteva zile; datorită rezonanței ionului de carboxilat, se marchează ambii oxigeni carboxilici. Amidele nu schimbă în cataliză acidă, ci în cataliză bazică. Glucoza schimbă cu $H_2{}^{18}O$ oxigenul aldehidic prin deschiderea ciclului piranozoic, iar la încălzire cu hidroxid de calciu, împreună cu epimerizarea la fructoză, are loc schimbul izotopic al oxigenilor de la carbonii 1 și 2. Deși, de regulă, alcoolii nu schimbă oxigenul, alcoolii terțiari dau totuși schimb în prezență de acizi tari, prin intermediul carbocationilor terțiari stabili (de exemplu *t*-butazolul cu $H_2{}^{18}O$ la 55°C în acid sulfuric). Sinteza chimică folosește în mare măsură introducerea oxigenului-18 prin reacții de hidroliză: anhidridele, nitrilii sau triclorometilderivații dau astfel cu $H_2{}^{18}O$ acizi carboxilici, lactonele dau hidroxiacizi cu grupa hidroxil marcată (vezi mai jos hidroliza esterilor), iar esterii anorganici (nitrați, sulfați, fosfați, halogenuri de alchil) dau cu $H_2{}^{18}O$ alcooli; hidroliza derivaților *gem*-dihalogenați cu $H_2{}^{18}O$ dă aldehide, respectiv cetone. Alte sinteze utilizează $^{18}O_2$ drept materie primă, obținut prin electroliza $H_2{}^{18}O$: oxidarea derivaților organomagnezieni cu $^{18}O_2$ dă alcooli și fenoli. În fine, numeroase sinteze au loc în mai multe etape, de exemplu o altă metodă de obținere a fenolilor constă în reacția sărurilor de diazoniu cu $H_2{}^{18}O$, iar o altă metodă pentru prepararea alcoolilor-^{18}O constă în reducerea cetonelor-^{18}O (obținute fie prin schimb izotopic, fie prin hidroliză) sau a esterilor-carbonil-^{18}O cu hidrură de litiu-aluminiu. Se știe că hidroliza esterilor cu $H_2{}^{18}O$ duce la acizi nemarcați și la alcooli marcați, ceea ce este util în sinteza acestor alcooli marcați cu ^{18}O. Alt caz în care ruperea asimetrică a unei legături esterice este folosită în sinteze de **c.m.** cu ^{18}O îl constituie obținerea uridinei-5-^{18}O prin tratarea 5-*p*-tosil-2',3'-izopropiliden-uridinei (avînd grupele 2'- și 3'-hidroxi protejate ca acetal cu acetonă) cu acetat de sodiu-^{18}O, urmată de hidroliza grupei acetat și a grupei protectoare. Biosintezele pot fi exemplificate prin obținerea 6-fosfatului glucozei-2-^{18}O, plecînd de la 6-fosfatul fructozei, care sub forma sării de bariu solubile în apă se încălzește cu $H_2{}^{18}O$; are loc schimbul oxigenului carbonilic de la carbonul-2. Apoi, sub influența enzimei

fosfoglucozizomeraza, se produce transformarea dorită, ajutată de insolubilitatea sării de bariu a produsului. Biosinteze de nucleoside și proteine au fost realizate cultivînd *Escherichia coli* în $H_2{}^{18}O$.

Aplicațiile **e.m.** *cu* ^{18}O. Dintre aplicațiile biochimice ale **e.m.** cu ^{18}O vom cita în primul rînd urmărirea oxigenului în organismele vegetale (fotosinteza) și animale (respirația, rolul citocromilor). Alt exemplu îl constituie precizarea modului de acțiune al enzimei pirocatechaza, care rupe ciclul pirocatechinei (pirocatecholului) la acid *cis-cis* muconic. Incubînd pirocatecholul cu enzima în prezența $^{18}O_2$ în H_2O se obține incorporarea marcajului, dar acidul muconic rezultat din reacția analoagă cu O_2 și $H_2{}^{18}O$ este nemarcat. Aceasta dovedește că, în condiții în care nu are loc schimbul izotopic între O_2 și H_2O, enzima folosește doar oxigenul molecular, nu și cel din apă. Alte aplicații ale oxigenului-18 privesc procesele chimice care au loc în creier sau transportul oxigenului în sînge și țesuturi :



C.m. *cu alți izotopi stabili*. S-au efectuat puține studii cu alți izotopi stabili. Oxigenul-17, scump, a fost folosit în unele studii pentru localizarea marcajului prin rezonanța sa magnetică nucleară. Solvenții „marcați" cu carbon-12, adică sărăciți în ^{13}C, de la 1%, cît este abundența naturală la urme de ordinul sutimilor de procent, se folosesc în rezonanța magnetică nucleară cu carbon-13 ca să nu complice spectrele $^{13}C-RMN$ cu benzile datorite carbonului-13 din solvent. Sulful-34 este util în unele studii privind metabolismul unor molecule conținînd sulf.

COMPUȘI MONOCICLICI v. CICLURI ANORGANICE

COMPUȘI ORGANOMETALICI, combinații chimice care conțin o legătură directă metal-carbon în moleculă (sau mai multe), noțiunea de metal fiind înțeleasă în sens larg adică incluzînd și metaloide ca borul, siliciul, arsenul — elemente mai electropozitive decît carbonul. Compușii organici care conțin metale nelegate direct de carbon cum ar fi alcoxizii (alcoolații) metalelor, carboxilații metalelor (sărurile acizilor organici), metal-amidele, complecșii chelatici cu liganzi organici etc. nu sînt considerați **c.o.** deși conțin simultan un metal și grupări organice. Prezența legăturii metal-carbon este obligatorie pentru definirea unei combinații chimice drept **c.o.** Proprietățile fizice și chimice ale **c.o.** sînt determinate de natura și stabilitatea legăturii metal-carbon, dar și de natura metalului și a grupării organice. Metalele alcaline formează legături metal-carbon cu caracter pronunțat ionic ; metalele tipice și semimetalele formează predominant legături covalente σ, iar metalele tranziționale formează mai ales complecși π. În **c.o.** se disting următoarele tipuri de legături chimice, pe baza cărora pot fi și clasificate :

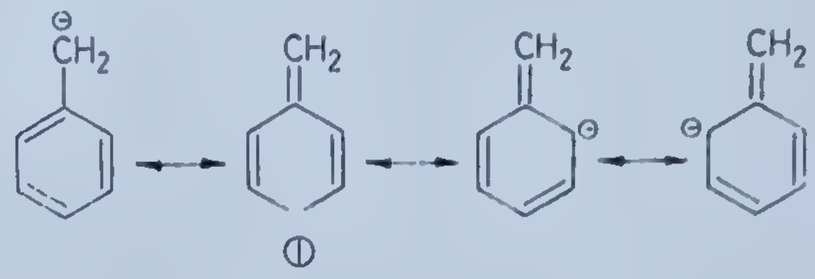
1) *Legături ionice*. Apar în compușii metalelor alcaline (mai puțin litiu) și alcalino-pămîntoase grele (calciu, stronțiu, bariu). Metalul este prezent în formă cationică M^{n+}, iar gruparea organică este un carbanion, cu sarcina negativă localizată la un anumit atom de carbon (ca în etilsodiu) sau delocalizată pe un fragment molecular (lanț sau ciclu) format din mai mulți atomi de carbon (de exemplu în ciclopentadienilsodiu) :

etilsodiu ciclopentadienilsodiu

Se presupune că legătura ionică metal-carbon păstrează un anumit grad de covalență chiar în derivații metalelor alcaline. **C.o.** cu asemenea legături au caracter salin, sînt foarte sensibili la acțiunea apei (care eliberează hidrocarbura și formează hidroxidul alcalin sau alcalino-pămîntos) și a oxigenului ; această comportare este determinată de prezența carbanionului, care este o bază mai puternică decît ionul de hidroxil. În funcție de starea de hibridizare a atomului de carbon care poartă sarcina negativă, reactivitatea carbanionului scade în ordinea :

$$sp^3 > sp^2 > sp,$$

de aceea derivații alchilici sînt mult mai reactivi și mai puțin stabili decît cei aromatici și acetilenici. O stabilizare a carbanionului în **c.o.** ionici, însoțită de scăderea reactivității și adeseori și de apariția culorii, se produce cînd sarcina negativă se poate delocaliza pe mai mulți atomi, ca în cazul carbanionilor benzil și ciclopentadienil :

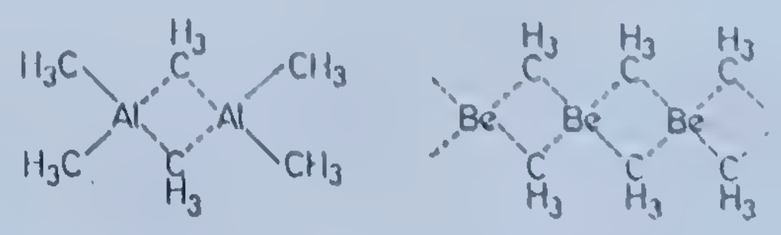


II) *Legături* σ (*bicentrice bielectronice*). Sînt prezente în combinațiile metalelor tipice (netranziționale) și metaloidelor. Astfel, legăturile Sn—C, Pb—C, As—C, Si—C, Al—C etc. sînt legături covalente σ, care prezintă caracter polar mai mult sau mai puțin pronunțat, de tipul $M^{\delta+}-C^{\delta-}$. Polarizarea negativă a carbonului este un criteriu de definire a **c.o.** Prin contrast, compușii în care carbonul legat de un alt element este polarizat pozitiv (ca în legăturile C-halogen, C—O, C—N) nu sînt considerați decît simpli compuși organici, iar elementele respective sînt numite elemente organogene. În compușii metalelor tranziționale, legătura M—C manifestă o stabilitate cinetică scăzută (caracterizată prin energii joase de activare a reacțiilor de descompunere) și este necesar ca gruparea organică să fie voluminoasă și ramificată (pentru a asigura protejarea sterică a legăturii M—C) sau este utilă prezența simultană a unor liganzi π-acceptori (PR_3, CO, olefine etc.). Introducerea grupelor atrăgătoare de electroni (C_6F_5, C_6Cl_5, CF_3) de asemenea mărește stabilitatea legăturii M—C și în consecință a **c.o.** corespunzători. Tendința de eliminare a grupării organice sub formă de olefină în compușii σ ai metalelor tranziționale (eliminare β) este o cauză a stabilității reduse a **c.o.** :

$$M-CH_2-CH_2-R \rightarrow M-H + H_2C=CH-R$$

Prin urmare cînd eliminarea β este împiedicată, ca în compușii cu substituenți $-CH_2-Si(CH_3)_3$, $-CH_2-C(CH_3)_3$, $-CH_2-C_6H_5$ etc. (unde atomul din poziția β nu are hidrogen ca substituent) se obține o creștere sensibilă a stabilității **c.o.**

III) *Legături cu deficit de electroni* (*policentrice localizate*). Asemenea legături se realizează în **c.o.** ai aluminiului, beriliului și altor metale, în care grupările CH_3 sau alte grupe organice formează punți între perechi de atomi metalici. În acest caz o pereche de electroni leagă trei atomi (legătură tricentrică bielectronică) :

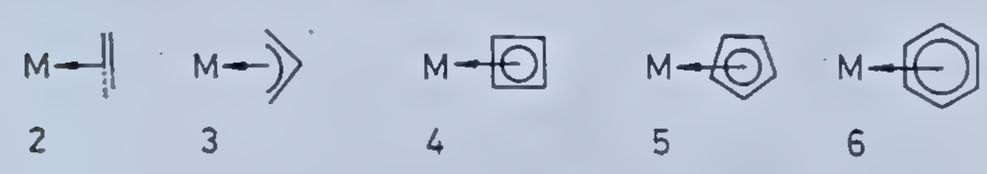


În dimerul trimetilaluminiului legăturile din puntea Al... ...CH_3...Al sînt legături tricentrice bielectronice, iar legăturile terminale Al—CH_3 sînt legături σ normale. În dimetilberiliu (polimer) toate legăturile beriliu-metil sînt legături tricentrice bielectronice. Asemenea legături se formează în

c.o. în care : a) metalul are un deficit de electroni (stratul de valență ocupat mai puțin de jumătate : beriliul cu doi electroni și aluminiul cu trei electroni în patru orbitali sp^3, care ar fi complet ocupați cu opt electroni) sau b) atomul metalului este puternic polarizabil (datorită valorii reduse a raportului dintre sarcină și rază).

IV) *Legături delocalizate în sisteme polinucleare* (*clusteri*). Sînt prezente în compușii polinucleari formați din agregate de atomi metalici legați direct, ca de exemplu în oligomerii alchililor de litiu $(LiR)_4$ și $(LiR)_6$, sau în clusterii formați de metalele tranziționale și în carborani (*v.* și *Compuși cluster*, *Carborani*). În scheletul polinuclear al acestora, atomii participanți contribuie cu orbitale și electroni de valență formînd un sistem colectivizat.

V) *Legături dative cu participarea orbitalilor d.* Apar predominant în **c.o.** ai metalelor tranziționale. În cazul cel mai simplu atomul de carbon funcționează ca donor al unei perechi de electroni pe care o cedează metalului (formînd o legătură donor-acceptor ; *donare directă*), iar molecula organică donoare poate accepta o parte din densitatea electronică de la metal în orbitalii săi moleculari de antilegătură, vacanți, formînd legături π retrodative (*donare inversă*). Liganzii capabili de asemenea legături sînt monoxidul de carbon, carbenele ($:CR_2$), izonitrilii ($:C{=}N{-}R$), monosulfura de carbon ($:C{=}S$) etc. Un al doilea tip de legături dative sînt cele în care ligandul este o moleculă organică nesaturată cu mai mulți atomi de carbon (olefină, poliolefină, compus aromatic), care poate ceda electroni π în orbitali *d* ai metalului din orbitalii moleculari π de legătură și poate simultan accepta electroni din orbitalii ocupați ai metalului în orbitalii moleculari de antilegătură π* ai ligandului. Ligandul tinde să completeze configurația de gaz nobil a metalului, contribuind cu un număr de electroni corespunzător numărului de atomi de carbon hibridizați sp^2 din molecula organică (v. *Complecși π*), adică 2 (etena, monoolefinele), 3 (gruparea alil), 4 (ciclobutadiena și butadiena), 5 (grupa ciclopentadienil), 6 (benzenul) etc., cu condiția ca aceștia să fie învecinați, formînd un sistem conjugat.



În **c.o.** de acest tip toți atomii de carbon hibridizați sp^2, care contribuie cu electroni π la formarea legăturii, sînt situați coplanar și la distanțe egale de atomul metalului ; acesta din urmă este situat de o parte a planului format din atomii de carbon.

Bibl.: Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974.

COMPUȘI POLICICLICI v. **CICLURI ANORGANICE**

COMPUȘI POLINUCLEARI CICLICI v. **CICLURI ANORGANICE**

COMPUȘI POLINUCLEARI v. **POLIMERI ANORGANICI**

COMPUȘI RADIOFARMACEUTICI, substanțe radioactive destinate introducerii într-un organism uman în scopuri terapeutice sau de diagnostic, adică **c.r.** este un medicament marcat cu izotopi radioactivi. Prepararea **c.r.** marcați cu radioizotopi include folosirea unor metode specifice de marcare : sinteză, biosinteză, schimb izotopic, substituție, complexare, recul nuclear și altele (v. *Compuși marcați*). În cele ce urmează se descriu principalii **c.r.** cu utilizare mai largă, grupați în următoarele clase :

C.r. *marcați cu* ^{123}I, ^{125}I *și* ^{131}I

C.r. ce conțin radionuclizi ai iodului ocupă un loc important în medicina nucleară, atît în studiile de metabolism și dinamice cît și în diagnostic. De asemenea, crește necontenit utilizarea lor pentru dozarea *in vitro* a unor compuși biologici și în determinările imunologice. În acest scop, metodele de marcare a radiofarmaceuticelor cu radionuclizi ai iodului vor purta amprentele unor caracteristici ce le deosebesc prin condițiile impuse de conservarea „integrității biologice" a compusului marcat. Astfel, comportamentul biologic al unui **c.r.** poate fi determinat de felul marcării lui : intrinsecă sau extrinsecă, marcarea intrinsecă fiind ideală. Radionuclidul poate fi astfel ales, încît el să facă parte integrantă din procesul metabolic, fiind un produs ce intră în componența structurală sau funcțională a organului respectiv, și care să poată fi marcat radioactiv. Astfel de produse sînt hormonii tiroidieni (tiroxina și triiodotironina), care inițial conțin atomi de iod în structura lor chimică și permit o marcare cu iod radioactiv În acest caz, marcarea radioactivă a compusului respectiv nu alterează sau nu diminuează „integritatea biologică" a acestuia și ca atare în organism el se comportă identic cu compusul nemarcat. Deoarece numărul compușilor biologici ce pot fi marcați intrinsec este destul de redus, majoritatea **c.r.** sînt marcați extrinsec prin introducerea unui „atom străin" de iod în structura acestor compuși. Cu toate acestea, s-a observat că atunci cînd molecula unui **c.r.**, mai ales a celor cu masă moleculară mare (peste 10 000), nu conține mai mult de 1 atom de iod (radioactiv sau stabil), comportamentul lor biologic este satisfăcător, avînd o perioadă biologică relativ scurtă și nu sînt toxici. Printre **c.r.** marcați extrinsec cu radionuclizi ai iodului amintim următorii : proteine din plasma sangvină (albumină serică umană, macro- și microagregate, globuline, fibrinogen etc.), hormoni proteici (insulină, hormonul de creștere, hormonul adrenocorticotropic, hormonul paratiroid, hormonul de stimulare a tiroidei etc.), anticorpi, antigene, baze pirimidinice și purinice, hormoni estrogeni și androgeni, peptide și polipeptide, aminoacizi, substanțe de contrast, lipide (acid oleic, trioleină etc.) și mulți alții. Reacțiile prin care atomii de iod pot fi introduși în molecula unui compus farmaceutic pentru a deveni radiofarmaceutic sînt : schimbul izotopic, iodurarea oxidativă (substituție), adiția. Marcarea cu iod radioactiv prin schimb izotopic implică prezența unuia sau mai multor atomi de iod neradioactiv în molecula compusului respectiv, fiind deci o marcare intrinsecă (izotopică). Atomii de iod neradioactiv pot fi introduși în moleculă prin sinteză sau prin alte metode de incorporare sau sînt endogeni. Marcarea prin iodurare oxidativă și adiție nu implică prezența (în prealabil) a atomilor de iod neradioactiv în molecula compusului farmaceutic, fiind deci o marcare extrinsecă (neizotopică).

Marcarea cu iod radioactiv prin schimb izotopic. O serie de compuși organici din clasele și grupele celor amintiți mai sus, care în structura lor conțin atomi de iod atît endogeni cît și extrogeni, în poziție specifică, se pot marca cu radionuclizi ai iodului prin metoda schimbului izotopic. Radionuclidul respectiv, în majoritatea cazurilor se află sub forma chimică de iodură de sodiu (fără purtător, agenți reducători ori stabilizatori), cu activitate specifică înaltă și o concentrație radioactivă de 10—100 mCi/ml. Deoarece schimbul izotopic în acest caz are loc între un atom de iod neradioactiv aflat în compusul respectiv într-o poziție specifică oarecare, legat direct de nucleul benzenic, ciclul penta, nucleul pirimidinic sau ciclul pirolidonă etc., și cu un atom radioactiv al iodului (^{123}I, ^{125}I, ^{131}I), ultimul trebuie să se afle în aceeași formă de valență (stare oxidată) ca și primul. Iodul radioactiv din iodura de sodiu fiind în forma chimică I^- nu poate intra în reacția de schimb izotopic, ci numai în formele I^0 și I^+, fapt pentru care acesta trebuie oxidat. În acest scop, în calitate de oxidant se utilizează de obicei apa oxigenată, iodatul de potasiu sau cloramina-T. De asemenea, iodul radioactiv din iodura de sodiu poate fi trecut în formă oxidată și pe cale electrochimică.

Metoda cu iodură și iodat. Randamentul de utilizare a iodului radioactiv, în acest caz, este de maximum 50%, deoarece în iodul molecular, $^{131}I_2$, numai un atom este propice marcării. Reacția de schimb izotopic decurge cu randamentul maxim la cald în condiții de *p*H cuprinse între 5 și 6, și 90—100°C, timp de 2—3 h. S-a observat că iradierea probei cu un flux de lumină de la o lampă de 200 W sau UV produce o creștere considerabilă a randamentului de marcare, atingînd 100%.
Metoda cu ICl. Aplicînd această metodă la marcarea cu iod radioactiv a compușilor organici, utilizarea acestuia poate atinge randamentul maxim de 100%, dat fiind că atomii de iod din molecula de ICl se află oxidați în forma I^+. Pentru marcare, monoclorura de iod neradioactiv este necesar a fi trecută în prealabil în forma radioactivă prin echilibrare cu iodură de sodiu radioactivă în mediu acid ori slab acid.
Metoda cu cloramină-T. Spre deosebire de iodurarea prin metodele descrise mai sus, care sînt mai dure, putînd altera comportamentul biologic al compusului marcat, metoda de iodurare cu cloramină-T (sarea de sodiu a *N*-monocloro-*p*-toluensulfonamidei) este mai puțin dură, deoarece agentul de oxidare este un oxidant de categorie medie, care în mediu apos încet pune în libertate acid hipocloros. Această caracteristică pozitivă recomandă ca metoda să fie în special utilizată pentru marcarea cu iod radioactiv (^{123}I, ^{125}I și ^{131}I) a proteinelor. Reacțiile de oxidare a iodului probabil, în acest caz, sînt următoarele:

$$[p\text{-}H_3C-C_6H_4-SO_2-NCl]^-Na^+ \xrightarrow{H_2O} HOCl$$

$$2\,Na^{131}I + HOCl \rightarrow {}^{131}ICl + {}^{131}IOH + 2\,Na^+$$

Încorporarea iodului radioactiv în proteine are loc cu randament maxim în intervalul de *p*H = 7—8 și cu un exces de cloramină-T în proporție de circa 10 μg la 1 μg de proteină sau, atunci cînd se raportează la iodura de sodiu, radioactiv fără purtător și agenți reducători ori de stabilizare, această proporție este de circa 50 μg la 1 mCi $Na^{131}I$. O creștere a cantității de cloramină-T nu duce la creșteri considerabile ale randamentului de marcare a proteinelor, iar în unele cazuri excesul de oxidant poate avea efecte negative asupra integrității biologice a acestora. Funcție de sensibilitatea biologică a compușilor respectivi la care marcarea cu iod radioactiv nu trebuie să depășească în medie 0,5—1 atom de iod per moleculă, cantitatea de oxidant trebuie redusă ori se reduce la 20 s, timpul de contact a proteinei cu oxidantul. Oprirea reacției de iodurare se realizează prin introducerea în sistem a unei cantități echivalente de metabisulfit de sodiu, în proporție de 1,50 μg la 1 μg cloramină-T. Marcarea cu ^{131}I a compușilor farmaceutici prin metoda schimbului izotopic permite obținerea de activități specifice înalte și totodată o marcare într-o poziție stabilită.
Metoda electrochimică. Marcarea proteinelor cu iod prin metoda electrochimică, în comparație cu alte metode, asigură într-o măsură mai mare integritatea biologică a moleculei proteice. Acest fapt a determinat ca metoda electrochimică să devină o metodă curentă de marcare a proteinelor cu iod radioactiv, fiind simplă și accesibilă în special laboratoarelor de spital, în care utilizarea produsului se face pe loc (*in house*). Practic, marcarea se realizează într-o celulă electrolitică (vas cilindric de sticlă), cu o capacitate de 15—50 ml, în care se introduce anodul de platină de formă cilindrică, cu o suprafață de 10—30 cm^2, și catodul care este separat de compartimentul anodului printr-o membrană de dializă. Anodul și catodul sînt alimentați cu curent continuu de intensitate ce variază de la un compus la altul, fiind cuprinsă în multe cazuri între 0,1 și 5,0 mA, fiind măsurată cu ajutorul unui ampermetru. Pentru a evita acumularea de iod liber în sistem (soluție), se recurge la folosirea unei intensități a curentului sub 1 mA. În funcție de stabilitatea chimică a fiecărui compus, se reglează *p*H-ul, astfel ca reacția de incorporare a iodului radioactiv în e.r. să fie optimă, folosind în acest scop o soluție tampon de *p*H dorit.

Metoda de marcare prin substituție. Halogenarea compușilor aromatici, a unor compuși alifatici, aminoacizi, polipeptide și proteine se face adeseori prin metoda substituției electrofile. În aceste cazuri, grupa incidentă X (atomi sau molecule de halogeni) este o grupă deficientă în electroni. Marcarea cu iod radioactiv a acestor compuși prin substituție electrofilă are loc conform ecuațiilor generale:

$$Ar-H + X^+ \rightarrow Ar-X + H^+$$

$$R-M + X^+ \rightarrow R-X + M^+$$

în care ArH reprezintă compusul aromatic, R — un compus alifatic sau alt gen de compus (nearomatic), care are în structura sa grupa M și care poate fi un proton, ion metalic, halogen pozitiv etc., iar X — un atom sau o moleculă de halogen. Reacția de substituție are loc în două etape consecutive: a) formarea speciei active electrofile, a iodului prin una din reacțiile de oxidare menționate; b) reacția de substituție propriu-zisă. Așa cum s-a arătat mai sus, speciile active electrofile ale iodului pot fi I_2^0, I^+ și I^0, care se obțin în final prin reacții de oxidare în soluție cu oxidanții menționați mai sus. În mediu slab acid, acidul hipoiodos reacționează cu compușii aromatici cu o viteză comparabilă. Cinetica reacției este descrisă de relația:

$$v = k[ArH]\,[HOI]\,[H^+]$$

În ceea ce privește mecanismul de iodurare a compușilor aromatici, prin substituție electrofilă, există în prezent dovezi experimentale că următoarele două căi ar fi posibile: a) iodurarea are loc prin substituție electrofilă în care predomină un mecanism de dezlocuire directă, cu formarea unei stări de tranziție;

$$Ar-H + I^+ \rightarrow Ar\begin{matrix}\diagup I^+\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow Ar-I + H^+$$

b) iodurarea are loc prin substituție electrofilă în două etape, prima fiind adiția reactantului electrofil, adică a ionului pozitiv de iod la nucleul aromatic, formînd un intermediar instabil, urmată de a doua etapă, în care acest intermediar elimină un proton pe care îl cedează mediului de reacție:

$$Ar-H + I^+ \leftrightarrows Ar^+\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown I\end{matrix} \rightarrow Ar-I + H^+$$

Oxidarea iodului, necesară reacției de substituție, se realizează folosind agenți de oxidare, ca de exemplu cloramina-T, mai rar monoclorura de iod și frecvent oxidarea electrochimică.

Metoda marcării prin adiție la dubla legătură. În general se știe că halogenii adiționează la dubla legătură alchenică, formînd combinații halogenate prin legarea atomilor de halogeni de atomul de carbon, conform reacției:

$$-CH=CH- + X_2 \rightarrow -CHX-CHX-$$

care are loc la temperatura camerei, și la presiune normală. Deoarece, dintre toți halogenii, iodul adiționează la dubla legătură cel mai greu, reacția de adiție a iodului decurge cu randament mai mare numai sub acțiunea luminii ultraviolete, pentru a ridica starea energetică a sistemului pe nivele superioare favorabile acestei reacții. Dacă halogenul se află sub formă de hidracid, acesta adiționează la dubla legătură, formînd monohalogenoalcani; dintre hidracizii halogenilor, cel mai ușor reacționează acidul iodhidric:

$$CH_2=CH_2 + HI \rightarrow CH_3-CH_2I$$

Adiția iodului la dubla legătură alchenică într-o măsură mai mică decît ceilalți halogeni se datorește reversibilității reacției :

$$R_2C{=}CR_2 + I_2 \leftrightarrows IR_2C{-}C^+R_2 + I^-$$

Un exemplu de marcare cu iod radioactiv prin reacție de adiție la dubla legătură este marcarea unor polizaharide, ca inulina, folosită în determinarea funcției renale (glomerulare) și a apei extracelulare din organismul uman :
a) reacția inulinei cu bromura de alil pentru a forma esterul alilinulin :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Br + R{-}OH \rightarrow$$

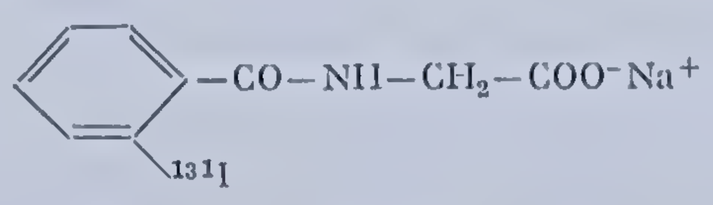
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}R + HBr$$

b) adiția iodului radioactiv :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}R + I_2^* \rightarrow$$

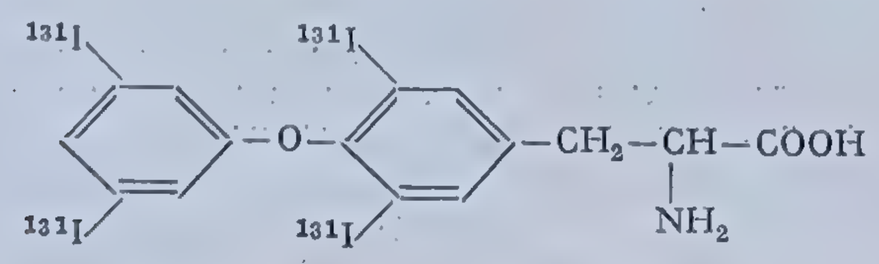
$$\rightarrow CH_2I^*{-}CHI^*{-}CH_2{-}O{-}R$$

unde R este radicalul inulin.
Acidul o-iodohipuric (*N-o-iodobenzoilglicină*) sau sarea de



sodiu a acestuia, denumită comercial hipuran, se utilizează frecvent în medicina nucleară sub formă de soluție injectabilă pentru diagnostic în determinarea funcției renale. Marcarea acidului *o*-iodohipuric sau a sării de sodiu cu ^{131}I se face prin metoda schimbului izotopic.

Tiroxina-^{131}I (tetraiodotironina) și triiodotironina-^{131}I. Tiroxina, marcată cu ^{131}I sau ^{125}I este utilizată în studiul metabolismului și transportul tiroxinei endogene în organismul uman. De asemenea, este folosită și pentru determinarea naturii și a cantității de tiroxină legată de proteinele plasmatice *in vitro:*

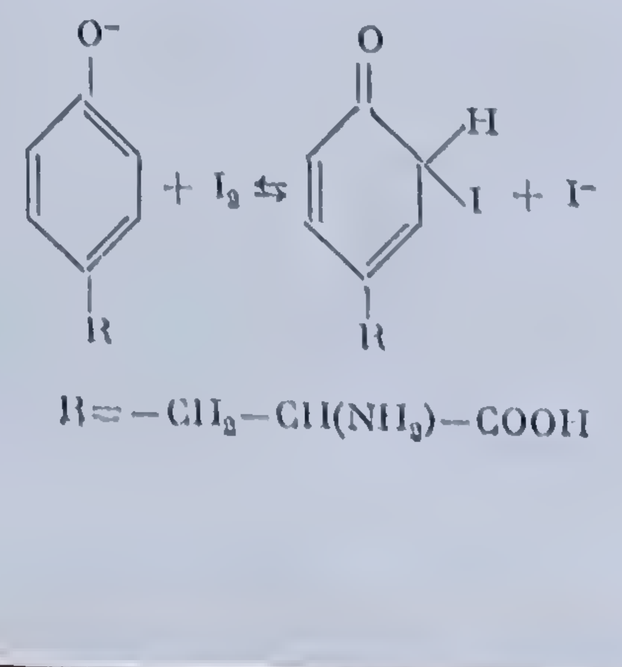


În funcție de numărul de atomi de iod neradioactiv introduși prin sinteză în cele două nuclee benzenice, structura chimică de mai sus poate conține 3 sau 4 atomi de iod neradioactiv, care, prin metoda schimbului izotopic, pot fi parțial sau total înlocuiți cu atomi de iod radioactiv (^{131}I sau ^{125}I). Cînd în structura chimică există 3 atomi de iod în pozițiile 3, 5, 3′, acesta se identifică cu un alt hormon tiroidian — triiodotironina. Marcarea tiroxinei cu ^{131}I sau ^{125}I se efectuează în pozițiile 3, 5, 3′, 5′ sau uneori numai în 3′, 5′, avînd o activitate specifică pînă la 50 mCi/mg în soluție injectabilă, cînd radionuclidul este ^{131}I, sau pînă la 15 mCi/mg, cînd este marcată cu ^{125}I pentru utilizare *in vitro* sub formă de soluție 50% propilenglicol. Ambii hormoni (T_4 și T_3) se pot marca radioactiv prin metoda schimbului izotopic, folosind drept agent de marcare atît monoclorura de iod cît și cloramina-T. Ultimul este folosit din ce în ce mai frecvent. De obicei, ca materie primă, pentru marcare cu ^{131}I sau ^{125}I, se folosesc compușii neradioactivi, tiroxina și triiodotironina, obținînd în final compușii respectivi marcați radioactiv în pozițiile 3, 5, 3′, 5′ și respectiv 3, 5, 3′. Uneori, pentru marcarea radioactivă a acestor hormoni, atunci cînd nu se dispune de compușii iodurați T_3 și T_4, se folosește metoda substituției și astfel prin marcarea cu iod a tironinei se pot obține mai mulți derivați iodurați ai acesteia, ca mono-, di-, tri- și tetraiodotironina (tiroxina). Dificultatea acestei metode de marcare constă în faptul că se obține un amestec de derivați iodurați ai tironinei, cu o pondere mai mare sau mai mică a celor tri- și tetraiodurați, în funcție de o serie de factori (cantitatea de agent oxidant, *p*H-ul soluției, cantitatea de iodură radioactivă etc.) și care în final necesită o separare radiochimică (cromatografie pe coloană cu schimbători de ioni, gel Sephadex sau cromatografie pe hîrtie sau în strat subțire, urmată de o eluție individuală a spoturilor compușilor respectivi). Purificarea acestor **c.r.** de iodul liber ($^{131}I^-$ sau $^{125}I^-$) se efectuează prin metoda cromatografică sau prin filtrare pe geluri de tip Sephadex, iar determinarea purității radiochimice se efectuează de asemenea prin cromatografie pe hîrtie, în strat subțire sau electroforeză.

Mono- și diiodotirosina-^{131}I ori ^{125}I. Ambii compuși se obțin prin iodurarea directă (substituție) a L-tirosinei prin metoda cu cloramină-T în soluție tampon de borat la *p*H cca 8, în prezență de iodură de sodiu-^{131}I (^{125}I). În funcție de concentrația L-tirosinei și de timpul de reacție (iodurare), în final poate să rezulte diiodotirosină-^{131}I sau un amestec al acesteia cu monoiodotirosina-^{131}I. Astfel, la concentrații foarte mici ale aminoacidului, 1 mg/ml, și un timp de reacție de 1—2 min, rezultă în general numai diiodotirosină, pe cînd la concentrații de 20 ori mai mari se obține un amestec de mono- și diiodotirosină în raportul de 6 : 1, iar la concentrații și mai mari, doar monoiodotirosină. Alături de metodele cu cloramină-T pentru marcarea cu iod radioactiv prin iodurare directă se mai folosesc metodele electrochimică și cea cu monoclorură de iod sau iodat. Purificarea de iodul liber sau de alți produși de reacție se realizează prin metoda cromatografiei pe hîrtie sau în strat subțire, pe schimbători de ioni sau prin filtrare pe coloane cu gel Sephadex.

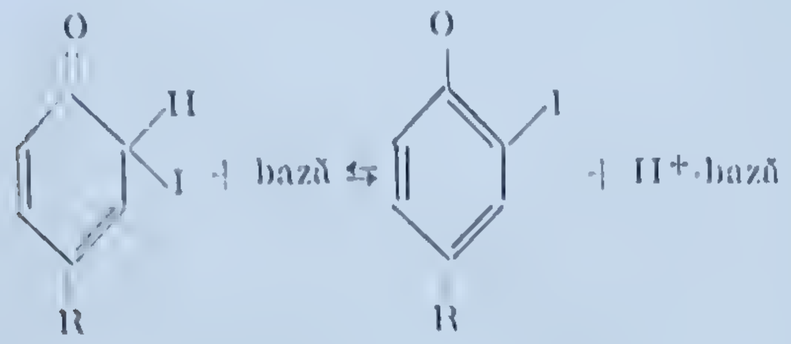
Lipide-^{131}I. Dintre **c.r.** mai importanți ai acestei clase, utilizați în prezent în investigațiile și diagnosticul malabsorbției grăsimilor în intestine, provocată de tulburările gastrointestinale sau insuficiență pancreatică amintim : trioleina-^{131}I, acidul oleic-^{131}I și unele uleiuri de plante și arbori ca uleiurile de măsline, arahide și altele. Marcarea acestor compuși cu ^{131}I se efectuează prin reacția de adiție a iodului radioactiv la dubla legătură C=C, folosind drept agent oxidant monoclorura de iod sau iodatul. S-a observat că puritatea radiochimică a trioleinei marcate cu ^{131}I depinde în mare măsură de puritatea chimică a substanței inițiale. Astfel, unele impurități din trioleina nemarcată constau din mono-, di- și trigliceride care suferă o iodurare preferențială și reduc randamentul de marcare a trioleinei. Purificarea trioleinei de aceste impurități radioactive se realizează prin metoda cromatografiei pe hîrtie și în strat subțire, iar de iodul liber ^{131}I prin extracție din soluție de eter cu o soluție de iodură sau tiosulfat. Conținutul de iod liber în trioleina marcată cu ^{131}I de obicei este $< 1\%$ și acesta se determină prin separarea iodului liber pe coloană cu schimbători de ioni sau cromatografie pe hîrtie și în strat subțire.

Proteine plasmatice. Dintre proteinele plasmatice mai importante pentru medicina nucleară, în prezent se folosesc următoarele : albumina serică, fibrinogenul și gamma-globulinele. Marcarea cu ^{131}I sau ^{125}I a acestor proteine constă într-o iodurare a grupelor tirosinice din molecula proteinei respective, conform reacțiilor :



R = —CH2—CH(NH2)—COOH

care, în prezența unei baze, pierd un proton, în locul căruia se va lega iodul, de atomul de carbon din poziția 3 al nucleului benzenic al grupei tirosinice :



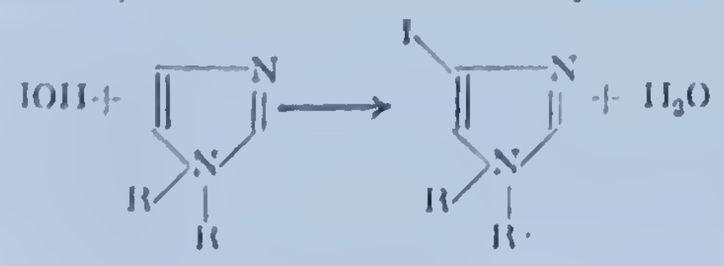
După cum se poate vedea din cele de mai sus, reacția este în strînsă dependență de concentrația OH^- și I^- din sistem și controlează întregul proces de iodurare a proteinelor plasmatice. În ceea ce privește cinetica reacțiilor de iodurare a proteinelor plasmatice, s-a observat că viteza mai mare de iodurare a grupelor tirosinice este la treapta monoiodotirosină, pe cînd formarea de diiodotirosină are loc cu viteze mai mici. Astfel, iodurarea monoiodoacetiltirosinei în mediu bazic este de 30 ori mai înceată decît cea a acetiltirosinei, însă la valorile *p*I cuprinse între 6,5 și 7,5, atît tirosina cît și monoiodtirosina se află practic nedisociate, și astfel se consideră că vitezele de iodurare ale acestor compuși în condițiile date sînt aproximativ egale. Proprietățile biologice ale proteinelor plasmatice marcate cu iod radioactiv depind în mare măsură de gradul de iodurare, de tehnicile și metodele de iodurare. În general se acceptă, conform datelor experimentale, că iodurarea proteinelor plasmatice prin incorporarea în medie pînă la 1 atom de iod per moleculă de proteine nu duce la alterarea integrității biologice a acestora. Cu toate acestea, unele proteine plasmatice, de exemplu fibrinogenul, își modifică comportamentul biologic chiar la gradul de iodurare de 0,5 atomi iod/moleculă, pe cînd albumina numai peste 2—3 atomi iod/moleculă. În afară de gradul de iodurare excesiv al grupelor tirosinice asupra proprietăților (comportamentului) biologice ale proteinelor plasmatice, și în general ale tuturor proteinelor, un rol important îl au reacțiile secundare de oxidare a grupelor SH ale unor aminoacizi ce intră în componența proteinelor, între care mai cu seamă menționăm cisteina. Aceste reacții secundare au loc concomitent cu procesul de iodurare și sînt inevitabile, dar prin anumite măsuri de protecție a proteinelor în timpul reacției de iodurare, acestea pot fi diminuate, în funcție de tipul proteinei în care se incorporează iodul radioactiv. În general, se știe că oxidarea grupelor SH poate să conducă la rezultate diferite în comportarea biologică a proteinelor, în funcție de tipul proteinei. Astfel, acidul hipoiodos reacționează cu o serie de aminoacizi ce conțin grupe SH conform ecuației :

$$HOI + RSH \rightarrow RSI + H_2O$$

Aceștia, odată iodurați, pot suferi reacții de conjugare, ca urmare a legării între ele a două molecule de aminoacid prin intermediul atomilor de sulf și eliminarea iodului sub formă de iodură :

$$RSH + RSI \rightarrow RSSR + H^+ + I^-$$

De asemenea, iodurarea histaminei sau oxidarea în unele cazuri a triptofanului (alte componente principale ale proteinelor plasmatice) duce la modificările respective :



Condițiile principale ce trebuie respectate în procesul de marcare cu iod radioactiv a proteinelor, pentru evitarea alterării integrității lor biologice, sînt următoarele : 1. Proteina destinată marcării cu iod radioactiv trebuie să fie foarte pură și să nu conțină și alți compuși proteinici. În acest sens, se recomandă o verificare a purității proteinei prin metode adecvate ca : electroforeza, ultracentrifugarea sau prin determinarea ratei de catabolizare fracționată. 2. Iodura de sodiu ^{131}I sau ^{125}I trebuie să fie fără purtător, agenți reducători, stabilizanți sau substanțe bacteriostatice. Cantitatea de iod radioactiv introdusă în sistem trebuie să fie minimă, astfel ca să asigure un număr de impulsuri suficient pentru detectarea proteinei marcate. Un exces de iod radioactiv poate duce la o iodurare excesivă a grupărilor tirosinice și la oxidarea totală a grupărilor SH, ceea ce modifică substanțial integritatea biologică a proteinei respective. Activitatea specifică prea mare a iodurii de sodiu radioactive poate avea de asemenea efecte negative, producînd autoradioliza proteinelor marcate. Pentru evitarea acestui fenomen, se introduc în sisteme, după marcare, proteine ca albumina serică pentru protejarea proteinei marcate. Gradul de iodurare se recomandă a se menține la 1 atom de iod/moleculă sau mai mic dacă situația permite. 3. Proteinele în general sînt foarte sensibile la temperatură : acizii și bazele sau solvenții organici influențează negativ asupra proprietăților biologice. În acest sens, se impune ca procesul de marcare să se efectueze în medii ce au *p*H-ul cît mai apropiat de neutru. 4. Cantitatea de oxidant introdusă în sistem trebuie să fie minimă, dar suficientă ca oxidarea iodului să fie efectuată în timp scurt, astfel ca proteina să fie cît mai puțin afectată de prezența agentului oxidant. 5. Iodul radioactiv rămas după marcare sub formă de iodură trebuie îndepărtat din sistem prin purificarea proteinei prin metode adecvate : filtrarea pe coloane cu gel Sephadex, dializă, cromatografie, coloane cu schimbători de ioni etc., iar cantitatea de iod liber rămas după purificare trebuie să fie cît mai mică posibil. 6. Proteinele marcate se păstrează în condiții sterile și la temperaturi cuprinse între + 4 și — 40°C, în funcție de perioada de stocare. Marcarea cu iod radioactiv (^{131}I sau ^{125}I) a albuminei serice se realizează prin una din tehnicile descrise anterior ; îndeosebi se folosește metoda electrochimică, care, așa cum se menționează, nu produce nici o alterare a proprietăților biologice ale acestei proteine, pe cînd celelalte metode au demonstrat că pot provoca mai mult sau mai puțin modificări de structură și, în consecință, alterarea integrității biologice prin oxidarea grupelor SH sau de altă natură. În ultimii ani, este utilizată tot mai mult, ca metodă de iodurare a proteinelor, oxidarea enzimatică a iodurii, folosind sistemul : proteină + peroxidază + glucozo-oxidază + iodură de potasiu. Această metodă de oxidare a iodului, promite a fi cea mai „blîndă" dintre toate, și, ca atare, fără să producă modificări ale integrității biologice. Mecanismul reacției enzimatice constă din următoarele : 1. generarea apei oxigenate de către sistemul glucoză-gluco-oxidază, cu mențiunea că H_2O_2 formată nu este eliberată în mediul de reacție ; 2. oxidarea peroxidazei și formarea complexului peroxidază-H_2O_3 ; 3. iodurarea labilă, probabil a peroxidazei, a punților S—S— ale enzimei ; 4. transferul formei oxidate a iodului din peroxidază substratului proteic din sistem. S-a observat că asupra mecanismului de oxidare enzimatic un rol inhibitor îl are excesul de iod aflat în sistem, de aceea concentrația iodurii trebuie bine calculată și menținută în limitele de maximă eficiență. Prin această metodă este posibilă o marcare a proteinelor *in vivo*, diferențiind astfel proteinele de suprafață din limfocitele normale și cele neoplasmatice. Marcarea fibrinogenului este mai dificilă decît a altor proteine, deoarece un grad de iodurare mai mare de 0,5 atomi de iod/moleculă produce modificări sensibile în comportamentul biologic al acestei proteine, mai ales aceea de coagulare, care pentru un fibrinogen rămas intact după marcare trebuie să fie peste 90% (raportat la activitatea totală). S-a observat că fibrinogenul este foarte sensibil la condițiile de lucru ; el își modifică proprietățile biologice chiar în timpul preparării și purificării din plasmă, ceea ce

necesită multă atenție și acuratețe. Stocarea fibrinogenului timp mai îndelungat, chiar la temperaturi joase, duce de asemenea la modificări ale comportamentului biologic. În acest sens, s-a impus necesitatea ca pentru marcarea lui cu iod radioactiv să fie elaborate metode rapide de preparare, marcare radioactivă și purificare. Comparînd rezultatele obținute la marcarea cu ^{131}I a fibrinogenului prin metodele : cloramină-T, electrochimică și cu monoclorură de iod, s-a observat că metoda electrochimică oferă cele mai sigure condiții, în care activitatea biologică a fibrinogenului marcat se păstrează în măsura cea mai mare, 75—96 %, pe cînd metoda cu cloramină-T 42—86 %, iar cea cu ICl 53—87 %. Prepararea fibrinogenului sub formă de trusă se poate realiza efectuînd în prealabil liofilizarea lui și apoi marcarea acestuia prin metoda cu ^{131}ICl. Dintre utilizările mai importante ale fibrinogenului marcat cu iod radioactiv în medicina nucleară se menționează : studiul metabolismului fibrinogenului nativ, studiul proceselor de hemocoagulare, diagnosticul unor tumori maligne, studii ale circulației sanguine sau în maladii de ischemie tisulară. Marcarea cu ^{82}Br a albuminei serice și a fibrinogenului prin metoda electrochimică se realizează la *p*H = 6,6—7,0 și un curent de 1,5 mA cu o durată de 3 h. Rezultatele obținute și controlul purității radiochimice prin precipitarea proteinelor cu acid tricloroacetic, electroforeză și imunoelectroforeză pe geloză au indicat că atît albumina serică cît și fibrinogenul marcate cu ^{82}Br (de activitate specifică 170—340 μCi/mg) la grupele tirosinice nu și-au modificat proprietățile biologice față de aceleași proteine native. Bromurarea proteinelor plasmatice permite obținerea de trasori dublu marcați, facilitînd astfel realizarea unor studii importante de metabolism și distribuție a proteinelor plasmatice. Marcarea cu iod radioactiv a gamma-globulinelor se efectuează în aceeași manieră ca și fibrinogenul sau albumina serică, prin metoda cu ICl îmbunătățită sau pe cale electrochimică. Deoarece gamma-globulinele conțin trei componente (imunoglobuline) este foarte important ca proteina destinată marcării să fie pură. În acest sens, se impune o purificare prin metode adecvate, menționînd că rezultate bune se obțin prin separarea cromatografică a componentelor respective pe coloană cu Sephadex DEAE. Printre proteinele plasmatice marcate cu iod radioactiv, un loc de frunte l-au ocupat agregatele de albumină serică marcate cu ^{131}I, folosite ca agent pentru scintigrafia pulmonară, hepatică și splenică. În prezent, locul iodului, ca radionuclid în aceste agregate (micro și macro), este tot mai mult ocupat de ^{99m}Tc și ^{113m}In.

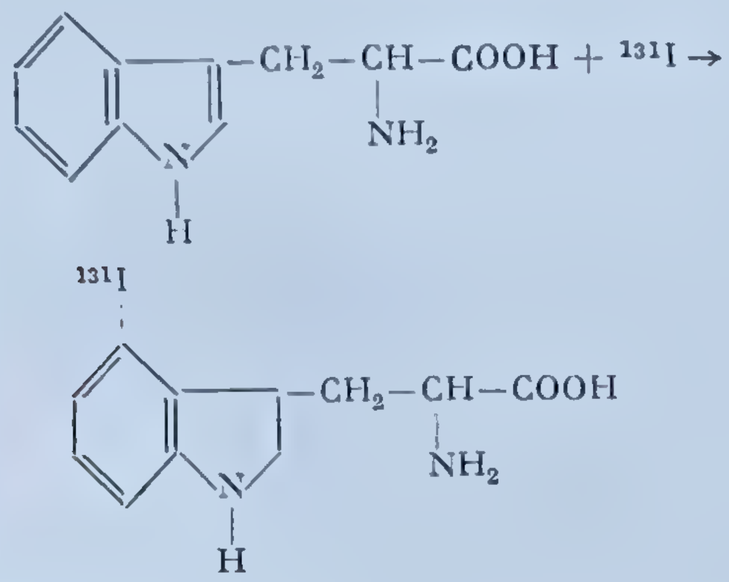
Hormoni proteici. Pînă în prezent, cei mai des utilizați hormoni proteici (polipeptide) în medicina nucleară pentru studii și determinări imunologice sînt următorii : insulina, hormonul de creștere sau somatotrofina (HGH), hormonul adenocorticotropic (ACTH), hormonul paratiroid (PTH), hormonul tirostimulent sau tirotrofina (TSH), hormonul corionicgonadotropic sau gonadotrofina carionică (HCG), hormonul luteinizant (LH), hormonul placentar lactogen (HPL), hormonul foliculostimulent (FSH) ; glucagonul, gastrina și angiotensina I. Majoritatea acestor hormoni, pentru a putea fi utilizați în radioimunologie se marchează cu iod radioactiv, în mod frecvent cu ^{125}I și mai rar cu ^{131}I. Marcarea radioactivă se face cu ajutorul uneia din cele trei metode principale de marcare a proteinelor cu iod radioactiv : metoda cu ICl, metoda electrolitică și metoda cu cloramină-T. Mecanismul de marcare constă în oxidarea iodului din forma iodură I^- în ioni pozitivi I^+, care în prezența proteinelor în mediu aproape de neutru (*p*H = 6,5—7,5) intră în reacție de substituție a atomilor de hidrogen din grupele tirosinice ale hormonilor respectivi sau în reacție de adiție la dubla legătură. Menționăm că, în ultimii ani, pentru marcarea hormonilor polipeptidici, în majoritatea cazurilor este utilizată metoda cu cloramină-T, care a fost modificată și adecvată pentru acest scop.

Baze pirimidinice, ribozide și desoxiribozide. Faptul că acizii nucleici conțin baze pirimidinice, timină, uracil și citozină, marcarea lor cu izotopi radioactivi permite studiul comportării acestora, a metabolismului lor în organismul uman, îndeosebi a localizării în țesuturile tumorale. Astfel s-a observat că 5-iododesoxiuridina marcată cu ^{131}I este încorporată în tumori de către acidul desoxiribonucleic, în locul timidinei, studiind cu ajutorul acestui trasor radioactiv traseul biologic al acizilor ribonucleici la nivel celular. Marcarea cu iod radioactiv a bazelor pirimidinice, ribozidelor și desoxiribozidelor se realizează prin sinteză, introducînd la început în molecula pirimidinică iodul radioactiv și apoi prin schimb izotopic se introduce iodul radioactiv sau acesta se introduce direct, ca de exemplu în 2′-desoxiuridină prin iodurarea acestui compus pentru obținerea compusului trasor 5-iodo-2′-desoxiuridină. Iodurarea timidinei și a derivaților pirimidinici se mai poate efectua și prin reacții enzimatice (biosinteză), dar care sînt mai dificil de condus pentru ca marcarea să fie specifică. O serie de compuși marcați specific cu iod radioactiv se pot obține prin metoda cu cloramină-T sau electrochimică, ca de exemplu 5-iodouracil și 5-iodouridină. S-a observat că derivații iodați ai desoxiuridinei suferă în organism o degradare rapidă, în comparație cu alți compuși din clasa bazelor pirimidinice și a ribozidelor. Acest fapt limitează oarecum utilizarea largă a acestor **c.r.** în detectarea și localizarea tumorilor tisulare.

Hormoni steroizi. Folosind reacția de adiție la legătura etilenică, s-a marcat cu iod radioactiv compusul steroid, difosfatul de dietilstilbestrol, în care agentul de iodurare a fost iodura de sodiu-^{131}I în soluție de cloroform, ce conținea microcantități de ICl. Ulterior, pentru creșterea activității specifice, s-a marcat cu iod neradioactiv esterul difosfatului de dietilstilbestrol prin metoda de mai sus, a cărui proporție în compusul respectiv a fost de circa 0,5 %, după care introducerea iodului radioactiv s-a efectuat prin reacție de schimb izotopic la *p*H 5,5. Produsul marcat radioactiv a fost utilizat ca agent scintigrafic în diagnosticul prostatei, dar nu a primit o utilizare curentă. Actualmente, prin legarea de molecula oestradiolului a unui derivat de yperită și a unei grupe fosforice, s-a obținut un nou produs (Estracyt-LEO), cu o activitate oestrogenică crescută, solubil în soluții apoase, folosit curent ca agent citostatic în tratamentul adenocarcinomului de prostată. Marcarea acestui citostatic cu ^{131}I s-a realizat prin metoda electrolitică, iar la noi în țară prin metoda cu cloramină-T, fiind aplicat cu succes ca agent scintigrafic în diagnosticul adenocarcinomului de prostată, permițînd detectarea chiar a formelor incipiente ale acestuia. O importanță mai mare s-a acordat utilizării steroizilor marcați cu ^{125}I și ^{131}I și a derivaților acestora, ca trasori în radioimunologie (RIA). Deoarece steroizii nu sînt compuși imunogeni „*per se*", pentru a-i utiliza în imunologie, aceștia trebuie să fie conjugați la o moleculă proteică mare (albumină serică, tiroglobulină etc)., stimulînd astfel funcția imunologică a acestora. Pentru a obține antiseruri capabile de a selecționa și totodată de a face o discriminare a compușilor steroizi în organism, chiar a celor care au o structură steroidală foarte apropiată, este necesar ca conjugarea să fie astfel făcută încît să nu se producă o distorsiune a structurii haptenei respective și totodată să se reducă la minimum marcarea sterică a grupelor specifice funcționale ale acesteia. Aceasta se poate realiza printr-o alegere judicioasă a poziției în nucleul ciclopentan-fenantren, loc în care se conjugă molecula steroidului cu proteina. Astfel de compuși conjugați au fost obținuți conjugînd steroizii cu esterul tirosil-metil (TME) sau cu derivații acestuia. Dintre steroizii conjugați cu TME menționăm următorii : testosterona, aldosterona, estrona, progesterona, cortisolul și alții. Marcarea cu ^{125}I a părții tirosil din molecula conjugată se efectuează prin metoda electrolitică sau cu cloramină-T, fiind absolut necesare metode blînde de marcare cu iod radioactiv în scopul protejării proprietăților chimice și biologice ale moleculei conjugate.

Aminoacizi. Așa cum s-a menționat la marcarea cu iod a hormonilor steroizi, un mare rol în analiza radioimunologică

(RIA) îl va avea marcarea cu iod radioactiv a grupărilor tirosil sau a derivaților acestora (*tyrosyl residues*), conjugați la o serie de compuși proteici, ce nu conțin grupări tirosinice sau la haptenele care nu reacționează cu iodu . În acest fel s-au lărgit considerabil posibilitățile de utilizare în RIA a unor compuși proteici sau neproteici (antigene), care altfel nu puteau fi marcați cu iod radioactiv, și care au mare afinitate față de antiseruri, ca de exemplu conjugarea grupei desaminotirosinil cu grupa arginil N-terminală a bradykininei sau conjugarea cu tetrapeptida C-terminală a gastrinei. În afară de triiodotironină, tiroxină, tirosină și derivații acestora, pînă în prezent numai cîțiva aminoacizi marcați cu iod se mai utilizează ca **c.r.**, îndeosebi cei care conțin în structura lor nuclee benzenice. Dintre aceștia menționăm DL-fenilalanina, triptofanul. Astfel, DL-triptofanul reacționează cu iodul conform ecuației :

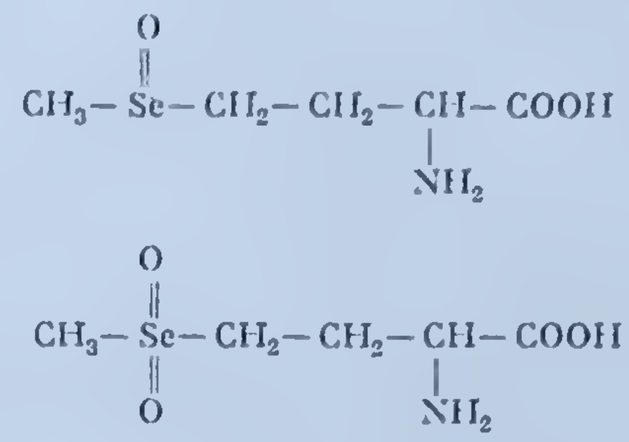


În mod similar are loc și iodurarea DL-fenilalaninei. Oxidarea iodului se poate efectua atît cu cloramină-T cît și electrolitic. Marcarea cu tritiu a triptofanului este facilitată de bromurare sau de iodurare prealabilă prin metode adecvate.

Anticorpi. Anticorpii fiind substanțe cu caracter proteic, prezenți în fracțiunea globulinică a serului, marcarea lor cu izotopi radioactivi ai iodului deschide noi posibilități de diagnosticare *in vitro*, precum și de utilizare a acestora în scopuri terapeutice. Metodele de marcare cu iod radioactiv a anticorpilor sînt identice cu cele utilizate și descrise pentru marcarea proteinelor. O serie de anticorpi marcați cu iod radioactiv au fost utilizați în studii și diagnosticul unor tumori, în localizarea acestora. Se știe că, din întreaga cantitate a anticorpilor din fracțiunea globulinică a serului, circa 0,2% reacționează nespecific cu diferite antigene, pe cînd reacții specifice cu antigenele produc numai o parte mică, circa 0,02% din totalul anticorpilor aflați în fracțiunea globulinică. Avînd la bază specificitatea de reacție a unor anticorpi marcați radioactiv s-au studiat și s-au elaborat metode de determinare (dozare) ale unor antigene, folosind metoda radioimunologică.

C.r. *cu* ^{75}Se

Compușii organici marcați cu ^{75}Se, la fel ca analogii lor ce conțin sulf, se caracterizează prin aceea că formează complecși ce posedă o energie mare a legăturilor chimice. Similaritatea în comportamentul biologic al acestor compuși se bazează pe trăsăturile comune ale atomilor de sulf și seleniu, avînd electronegativități (potențiale de ionizare) și raze ionice apropiate. Dintre **c.r.** marcați cu ^{75}Se, mai importanți se detașează L-selenometionina, utilizat ca agent scintigrafic în diagnosticul pancreasului. Marcarea cu ^{75}Se a acestui compus se face pînă în prezent prin biosinteză. Din datele publicate pînă în prezent, se poate conclude că ^{75}Se-selenometionina este stabilă din punct de vedere radiolitic în soluții de acerate și în fază solidă, avînd o capacitate mai mare de captare a radicalilor liberi produși în procesul de radioliză decît ^{35}S-metionina. În cursul determinărilor cromatografice a purității radiochimice a acestui **c.r.**, este necesar lucrul în atmosferă inertă de azot și soluții dezaerate, pentru evitarea formării de artifacte datorită oxidării seleniului cu formare de selenometionină-selenoxid și selenometionină-selenonă :



O serie de compuși metilați ai seleniului, ca dimetilseleniura-^{75}Se și trimetiselenona-^{75}Se, au fost sintetizați, pe cale chimică, și recomandați pentru teste ale funcției renale. Recent L-selenometionina-^{75}Se a fost sintetizată prin metoda radiochimică, folosind intermediari metilați ai seleniului. Astfel, această metodă oferă posibilități mărite de producere a acestui **c.r.** față de metoda biosintezei. Purificarea produsului final (obținut cu randament mic 20—30%) din mediul de biosinteză se realizează prin separare pe coloane cu schimbători de ioni și filtrare pe geluri, pe cînd în cazul sintezei radiochimice, randament de cca 60—65%, se efectuează prin precipitare și recristalizare.

C.r. *marcați cu* ^{32}P

Compușii mai importanți marcați cu ^{32}P, folosiți în studii biologice și medicale sînt : fosfatul de sodiu, fosfatul cromic, compușii de fosfor cu fluorul, ca diizopropilfluorofosfatul, și o serie de nucleotide ca : adenosina, citidina, guanozina, uridina, timidina etc., sub formă de compuși fosforilați ai acestor baze purinice și pirimidinice. Astfel, compușii mai simpli încă din primii ani ai medicinii nucleare au fost folosiți în diagnosticul unor leziuni inflamatorii, tumori sau determinări ale debitului sanguin cerebral sau a celui vascular periferic. Datorită faptului că fosforul ia parte la metabolismul acizilor nucleici, acumulîndu-se în locurile cu o intensitate mare de proliferare a celulelor (în special în tumori), în ultimii ani au primit o utilizare tot mai largă în studiile de metabolism al acizilor nucleici, nucleotidele marcate cu ^{32}P.

Fosfatul de sodiu-^{32}P. Ortofosfatul de sodiu-^{32}P, ca soluție injectabilă, se prepară din fosfor radioactiv, fără purtător, obținut prin reacția nucleară $^{32}S\ (n, p)^{32}P$, pe cînd cel utilizat pe cale orală se obține cu purtător, folosind reacția nucleară $^{31}P(n, \gamma)^{32}P$. În primul caz, tehnologia de separare a ^{32}P de sulf constă în principal în extracția fosforului cu tricloroetilenă, după care urmează oxidarea acesteia cu H_2O și trecerea în fosfat. Purificarea produsului final de urmele de ^{35}S și ^{36}Cl se face concomitent cu extracția ^{32}P cu tricloroetilenă. În al doilea caz, ortofosfatul se obține direct prin dizolvarea în soluție de NaOH a pentoxidului de fosfor, iradiat cu neutroni.

Izotonizarea soluțiilor de ortofosfat de sodiu-^{32}P se poate face atît cu NaCl cît și, în mod autogen, prin ridicarea *p*H-ului la 6—8, producînd disocierea ionilor $[H_2PO_4]^-$, cu formare de $[HPO_4]^{2-}$. În cazul izotonizării cu clorură de sodiu, concentrația chimică a fosforului de obicei se situează în limita 0,1—1 mg/ml, pe cînd în ultimul caz aceasta se menține mai ridicată, în jur de 4 mg/ml.

Fosfatul cromic-^{32}P. Fosfatul cromic-^{32}P se folosește de obicei ca soluție injectabilă, pentru determinarea debitului sangvin hepatic sau în terapie, sub formă coloidală. Această soluție coloidală se poate prepara cel puțin prin două metode principale : dispersia precipitatului de fosfat cromic-^{32}P într-o sferă cu bile sau agitator, ori prin precipitarea fosfatului cromic în prezența unui agent coloidal ce are rol protectiv. Dimensiunile particulelor coloidale, în prima metodă, depind

de durata de agitare în moara cu bile (un tip de agitare de 10 min produce particule cu diametrul $\sim 1\ \mu m$), iar în a doua de condițiile de precipitare și de concentrația soluției coloidale. Preparatele de fosfat cromic-^{32}P se livrează cu activități specifice destul de mari, pînă la 10 mCi/mg $CrPO_4$, și cu o puritate radiochimică și radionuclidică adecvată.

Nucleotide marcate cu ^{32}P. În ultimii ani, nucleotidele marcate cu ^{32}P au primit o largă utilizare în biologie, biochimie și în studiile medicale. Dintre acestea, mai importante sînt următoarele:

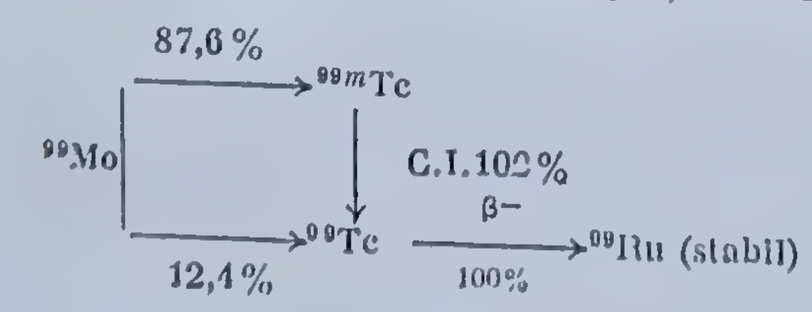
Adenozină-5′-monofosfat [α-^{32}P]
Adenozină-5-trifosfat [α-^{32}P] și [γ-^{32}P]
Citidină-5′-trifosfat [α-^{32}P] și [γ-^{32}P]
Guanozină-5′-trifosfat [α-^{32}P]
Desoxiguanozină-5′-trifosfat [α-^{32}P]
Uridină-5′ trifosfat [α-^{32}P] și [γ-^{32}P]
Timidină-5′-trifosfat [α-^{32}P]
Adenozină-3′,5′-ciclofosfat, precum și mono-, di- și ciclofosfații acestor nucleoside.

Utilizările principale ale acestor compuși în domeniile susmenționate sînt cele legate de determinarea structurii și metabolismului acizilor nucleici. În acest sens, se folosesc mai multe metode, dintre care mai importante sînt: fracționarea succesivă a acizilor nucleici prin tehnica amprentelor și analiza grupelor vicinale a celor mai apropiate. Prepararea nucleotidelor marcate cu ^{32}P se poate realiza prin 3 metode principale: a) sinteză chimică, b) biosinteză, c) sinteză enzimatică.

C.m. *marcați cu ^{99m}Tc și ^{113m}In*

Compuși marcați cu ^{99m}Tc

Tehnețiul este un element radioactiv artificial, cu numărul atomic 43 și care are descoperiți pînă în prezent 19 izotopi (radionuclizi), cu masele atomice cuprinse între 92 și 110. Dintre aceștia, o mare parte, circa 7 izotopi, provin din dezintegrarea radioactivă a unor izotopi ai molibdenului, o parte mai mică din dezintegrarea unor izotopi ai ruteniului, iar alții sînt obținuți prin diferite reacții nucleare cu particulele încărcate. Comportamentul biologic al tehnețiului fiind similar cu cel al halogenilor, în special cu cel al iodului, a determinat ca acest element să fie utilizat ca trasor în medicina nucleară. Dintre toți radioizotopii tehnețiului, radionuclidul cu masa atomică ^{99}Tc prezintă pentru medicina nucleară un interes deosebit datorită proprietăților sale fizice avantajoase: $T_{1/2} = 6{,}1$ h și o singură radiație gamma cu $E = 140$ KeV, fără radiația β concurentă. Radiația gamma, de 140 KeV, ce rezultă din dezintegrarea radionuclidului ^{99m}Tc, conform schemei de mai jos, poate fi ușor colimată, obținîndu-se viteze de numărare (înregistrare) a compușilor suficient de mari și cu o eficacitate ridicată, chiar dacă ^{99m}Tc se află localizat în organe critice diferite și cu grosimi diferite ale țesutului biologic. ^{99}Mo se poate obține prin două căi diferite: a) din procesul de fisiune a ^{235}U; b) prin reacția nucleară $^{98}Mo\ (n, \gamma)\ ^{99}Mo$, folosind ținte îmbogățite 80—90% în ^{98}Mo sau neîmbogățite cu 23,7%— ^{98}Mo. Dezintegrarea radioactivă a ^{99}Mo conduce la formarea radionuclizilor: ^{99m}Tc în proporție de 87,6% și a ^{99}Tc în proporție de 12,4%:



S-ar părea că acumularea de ^{99}Tc în organul critic prezintă un pericol pentru sănătatea pacientului, mai ales că $T_{1/2}$ a ^{99}Tc este de $2{,}1 \cdot 10^5$ ani, avînd o energie β de 0,3 MeV, dar acesta este înlăturat datorită următoarelor proprietăți ale tehnețiului: a) timpul biologic de înjumătățire a ^{99}Tc este la fel ca cel al ^{99m}Tc, de circa 75 h, iar eliminarea totală are loc în circa 14 zile; b) cantitatea de ^{99}Tc rezultată în urma administrării unei doze de 10 mCi de ^{99m}Tc este de $3{,}3 \cdot 10^{-6}\ \mu g$; c) eliminarea ^{99}Tc din organism are loc în primele 24h în proporție de pînă la 88% (în principal pe cale urinară, cînd este administrat intravenos). Doza absorbită, livrată întregului organism la administrarea a 1 mCi ^{99m}Tc, este de circa 10—14 mrem, iar pentru un organ critic, de exemplu tiroida, 100 mrem sau pentru tubul digestiv 100—290 mrem. Deoarece valoarea $T_{1/2}$ pentru ^{99}Tc este mai mică decît pentru $T_{1/2}$ biologic, desigur și doza absorbită livrată organului critic va descrește, fiind limitată în timp la maximum 61 h, timp după care întreaga activitate a ^{99m}Tc introdusă în organism ajunge aproximativ la valoarea zero. Tehnețiul prezintă proprietăți chimice similare cu ale reniului și ceva mai îndepărtate de cele ale manganului. Astfel, Tc are stările de valență + 7 (+ 6), (+ 5), + 4, (+ 3) la fel ca reniul, cu deosebirea că starea (+ 3) a tehnețiului este instabilă în soluție. Celelalte stări scrise în paranteze, pentru ambele radioelemente, sînt instabile în soluții și se caracterizează prin reacția de disproporționare, cu formare de compuși în stările de valențe stabile + 7 și + 4. ^{99m}Tc se obține în starea de valență + 7 sub formă de pertehnetat de sodiu, în concentrații 10^{-9}—10^{-11} M, prin separarea lui de ^{99}Mo, fie prin eluție cu o soluție 0,9% NaCl de pe o coloană de Al_2O_3 (generator), pe care este adsorbit ^{99}Mo sub formă de molibdat de amoniu, fie prin extracție cu metiletilcetonă dintr-o soluție de 5—6 *N* NaOH, urmată de îndepărtarea solventului organic, purificare și dizolvarea ^{99m}Tc în soluție 0,9% NaCl sterilă. Încorporarea ^{99m}Tc în compuși organici, pentru a deveni e.r., implică reducerea tehnețiului de la valența Tc (VII) la valențe inferioare — Tc(V) și Tc(VI). În acest scop se folosește $SnCl_2$ în soluție acidă, care reduce tehnețiul conform reacției:

$$Tc(VII) + Sn(II) \rightarrow Tc(V) + Sn(IV)\ \text{(rapidă)}$$

În unele medii, în funcție de natura ligandului (anionul compusului organic cu care Tc va reacționa) se poate ca tehnețiul să fie încorporat în forma de valență Tc(V), iar în altele ca Tc(IV), reducerea tehnețiului avînd loc în continuarea reacției de mai sus:

$$Tc(V) + Sn(II) \rightleftarrows Tc(IV) + Sn(III)\ \text{(încetă)}$$

$$Tc(V) + Sn(III) \rightleftarrows Tc(IV) + Sn(IV)$$

În soluții apoase, speciile reduse ale tehnețiului au o tendință foarte mare de hidroliză. Astfel, Tc(IV) la pH = 2 adiționează o grupă OH conform reacției:

$$TcO^{2+} + H_2O \rightleftarrows TcO(OH)^+ + H^+$$

sau la pH cu valori mai ridicate gradul de hidroliză crește:

$$TcO(OH)^+ + H_2O \rightleftarrows Tc(OH)_2 + H^+$$
$$\downarrow$$
$$TcO_2 \cdot 2\,H_2O$$

Cercetările ulterioare folosind tehnețiul-99 și metodele polarografice și cerimetrice au arătat că în mediu de 20% HCl, acidul ascorbic, în prezență de $FeCl_3$, reduce Tc(VII) la Tc(V). În prezență numai de HCl concentrat, Tc(VII) este redus, de asemenea, formînd un anion complex de tipul $TcCl^{2-}$. Reducerea polarografică a Tc(VII) în medii neapoase ca acetonitril a scos în evidență rolul apei în formarea speciilor reduse hidrolizate ale tehnețiului, care suferă disproporționare cu formare de specii metastabile:

$$TcO(OH)^{3+} + H_2O \nearrow TcO_2(OH) + 2H^+$$
$$\searrow TcO(OH)_2^+ + H^+$$

Reducerea tehnețiului, în principiu, poate avea loc în trepte. Prima treaptă de reducere este formarea Tc(VI), care în soluții este foarte instabil și disproporționează conform

reacției :

$$3\,TcO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\,TcO_4^- + TcO_3^{2-} + 2\,OH^-$$

În treapta a doua are loc reacția de reducere a Tc(VI) la Tc(V) și disproporționarea Tc(VI) în Tc(VII) și Tc(V). Reducerea Tc(VII) cu $SnCl_2$, în multe cazuri, în funcție de *p*H-ul mediului, de felul cum este preparată și păstrată soluția de clorură stanoasă (trece ușor în forma hidrolizată coloidală), poate fi incompletă. Pentru a evita aceasta, se recurge, adesea, la o cantitate mai mare de agent reducător ceea ce, din punct de vedere farmacodinamic, nu este recomandabil (toxicitatea staniului). În acest sens, cercetările efectuate, de reducere a Tc(VII) cu hidrazină (30 %), au dovedit că acest agent reducător este foarte eficient (netoxic) și că poate fi utilizat în procesul de preparare a radiofarmaceuticelor ce conțin tehnețiu, în mediu alcalin. Mecanismul de reacție implicat în reducerea tehnețiului este :

$$N_2H_4 + H_2O \rightarrow N_2H_5^+ + OH^-$$

$$N_2H_5^+ + 4\,H_2O^- \rightarrow 4\,e^- + 4\,H_2O + H^+ + N_2$$

$$2\,Tc(VII) + 4e^- \rightarrow 2\,Tc(V)$$

urmată de reacția de disproporționare :

$$3\,Tc(V) \rightarrow Tc(VII) + 2\,Tc(IV)$$

sau reducerea directă la Tc(IV) :

$$4\,Tc(VII) + 12e^- \rightarrow 4\,Tc(VI)$$

În cursul reducerii Tc(VII) la valențe inferioare, s-a observat că speciile hidrolizate se descompun, punînd în libertate grupe OH^- și O^- care au fost puse în evidență prin metoda polarografică, determinînd reacții puternic catalitice :

$$TcO_2(OH)_3 + 2e^- \rightarrow TcO(OH)_3 + O^-$$

$$TcO_2(OH)_3 + 3e^- \rightarrow TcO(OH)_2 + OH^- + O^-$$

$$OH^- + O^- \rightarrow HO^- \rightarrow H^+ + O^-$$

Cunoscînd mecanismele de reducere a Tc(VII), precum și speciile reduse hidrolizate arătate mai sus se pot considera efectele majore ale hidrolizei asupra capacității de încorporare a Tc în radiofarmaceutice.

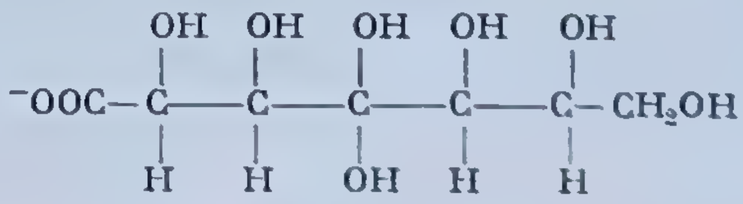
Pertehnetatul de ^{99m}Tc. Obținerea pertehnetatului de ^{99m}Tc se realizează prin una din metodele descrise mai sus. În această formă, tehnețiul este frecvent utilizat ca agent de scintigrafie a tumorilor cerebrale, a glandei tiroide, a glandelor salivare, a stomacului și în studii și determinări ale circulației sangvine, fiind administrat intravenos sau oral, în funcție de scopul propus, în doze de 1—10 mCi.

Albumină serică umană-^{99m}Tc. Albumina serică, avînd încorporat ^{99m}Tc, se utilizează pentru scintigrafia pulmonară, determinări de debite sangvine și de circulație și în scintigrafia placentei. În ultimii ani, pentru scintigrafia pulmonară se folosește cu succes, ca agent scintigrafic, macroagregatele și microsferele de albumină serică-^{99m}Tc. Pertehnetatul-^{99m}Tc, atît în mediu acid, cît și bazic, se combină într-o măsură foarte mică cu albumina serică. Pentru a facilita încorporarea $^{99m}Tc(VII)$ în albumină se efectuează o reducere a anionului pertehnetat la valențele Tc(V) sau Tc(IV), cu ajutorul agenților reducători, de obicei $SnCl_2$, acid ascorbic + $FeCl_3$ sau hidrazină. În aceste condiții, reacția de combinare a ^{99m}Tc redus cu albumină este rapidă, atingînd un procent de încorporare a tehnețiului de peste 95 %. Metodele de preparare a albuminei-^{99m}Tc și a MAA-^{99m}Tc au la bază reacția de reducere a tehnețiului la trepte inferioare de valență în mediu slab acid, de soluție tampon de fosfat de sodiu sau acetat de sodiu. În aceste condiții, albumina serică încorporează mare parte a tehnețiului redus — 95 %. Pentru obținerea MAA-^{99m}Tc, albumina serică se agregă prin încălzire 15 min în autoclavă, la 130—140°C, după care particulele agregate se separă de restul soluției ce conține particule <5 μm prin centrifugare (190—200 G) timp de 2 min. MAA, după centrifugare, se pot păstra cca 2 săptămîni în formă de suspensie în volum egal de soluție 0,9 % NaCl în atmosferă de azot și în fiole etanșe. După acest timp, capacitatea de încorporare a ^{99m}Tc scade. Marcarea cu ^{99m}Tc a MAA se efectuează astfel : în fiola ce conține MAA în soluție de 0,9 % NaCl se introduce soluția acidă (*pH* cca 1,5) de $SnCl_2$ proaspăt preparată (15 mg/100 ml), în proporție de 1 ml la 3 ml suspensie de MAA, după care se adaugă soluția de ^{99m}Tc-pertehnetat de sodiu (5 ml), se agită 1—2 min și apoi se centrifughează (2 min) la 190—200 G. Supernatantul se îndepărtează, iar în fiolă se introduce din nou un volum corespunzător de soluție sterilă 0,9 % NaCl. În acest fel se obțin MAA-^{99m}Tc cu o granulație medie de 21,5 μm, iar circa 95 % dintre particule au granulația cuprinsă între 5 și 80 μm și numai 5 % au peste 100 μm. Prepararea microsferelor de albumină serică umană marcate cu ^{99m}Tc se realizează, în principiu, după aceeași metodă de preparare a MAA.

Complex ^{99m}Tc-Fe acid ascorbic. Acest complex a fost printre primii e.r. cu ^{99m}Tc și se obține ca urmare a reducerii Tc(VII) de către acidul ascorbic în prezență de $FeCl_3$, în mediu de 2,5 *N* HCl. Încă nu se poate cunoaște bine mecanismul de complexare a Tc cu fierul, dar se presupune că Tc formează cu clorura ferică un complex stabil, deoarece fierul intrat în acest complex nu poate fi dislocuit nici chiar de reactivii specifici ai fierului, ca ferocianura de potasiu. Metodele de preparare a acestui complex, în principal, se bazează pe următoarele operații : în soluția de ^{99m}Tc-pertehnetat se adaugă 2,5 N HCl și soluție 5 % de acid ascorbic în cantități corespunzătoare, după care se introduce soluția de 1 % clorură ferică în 1 % HCl. Reacția de complexare are loc la temperatura mediului ambiant cca 30 min, după care soluția ce conține complexul se neutralizează cu soluția de NaOH pînă la *pH* de cca 7,2—7,5. Tehnețiul liber necomplexat este îndepărtat prin filtrare printr-o coloană cu schimbători de ioni (anionit în forma Cl^-). Sterilizarea se face prin filtrare Millipore. Se utilizează ca agent scintigrafic în diagnosticul funcției renale.

Complex Tc-DTPA (acid dietiltriaminopentaacetic). Se prepară prin metode cunoscute în chimia complecșilor și se utilizează în scintigrafia renală.

Complex ^{99m}Tc-glucoheptonat de staniu.

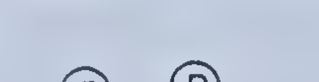


comparativ cu complexul ^{99m}Tc-DTPA, este mult mai eficace în diagnosticul funcției renale. Metodele de preparare a glucoheptonatului de Sn și ^{99m}Tc se bazează pe reducerea Tc(VII) la valențe inferioare și complexarea speciilor reduse de către glucoheptonat. Reacția de complexare are loc în condiții optime la *p*H 6—7. Încă nu se cunoaște structura chimică a acestui complex. Complecșii similari ai tehnețiului cu hidrații de carbon se obțin și cu gluconat și manit utilizați în același scop ca glucoheptonatul de staniu.

Complex ^{99m}Tc caseidină. Datorită proprietăților pe care le au proteinele cu masa moleculară (2 000 — 3 000) de filtrare glomerulară și reabsorbția lor în *tubuli*, acestea pot fi utilizate după marcarea lor cu un radionuclid, ca agent scintigrafic în determinarea funcției renale. Astfel de proteine, între care menționăm caseidina (polipeptidă obținută prin hidroliza parțială a caseinei M 2500), se folosesc tot mai frecvent în scopul menționat. Prepararea acestui complex se realizează după metoda generală, în care Tc(VII) este redus

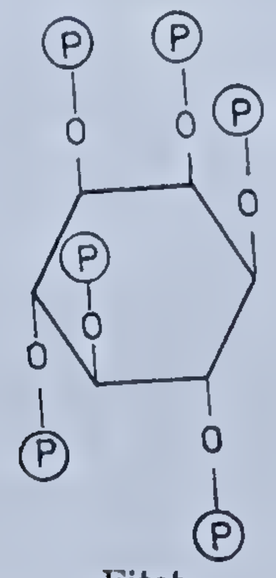
cu clorură stanoasă la *pH* 6—7, în prezență de agent complexant.

^{99m}*Tc-dimercaptosuccinat.* Avînd la bază proprietatea chimică de complexare cu o serie de ioni ai metalelor, dimercaptosuccinatul de sodiu formează cu ^{99m}Tc un complex stabil (din punct de vedere chimic). Acest fapt permite utilizarea lui ca agent scintigrafic în determinarea funcției renale, fiind reținut de cortex în proporție de cca 50% din activitatea totală administrată.



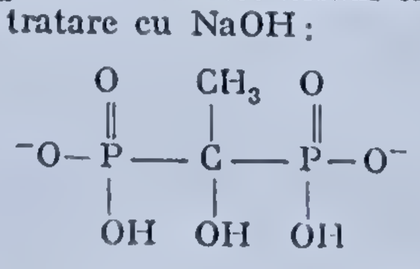
Dimercaptosuccinat

^{99m}*Tc-Sn-Fital.* Se cunoaște că acidul fitinic și derivații săi sînt buni complexanți, datorită grupărilor fosforilate din structura lor (esterii hexafosforilați ai alcoolilor ciclici, inositol). Folosit ca agent în scintigrafia ficatului și a splinei, se evidențiază prin reacția chimică cu calciul seric cu care formează un coloid și care este reținut în țesuturile hepatic și splenic.



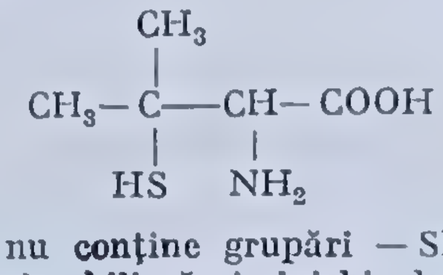
Fitat

^{99m}*Tc-etiliden-1-hidroxi-1,1-difosfonat.* Față de pirofosfatul și polifosfatul de tehnețiu, difosfonatul are avantajul că nu este descompus așa de rapid în procesul de metabolizare ca primele două produse. În prezent, etilen-1-hidroxi-1,1-difosfonatul-^{99m}Tc este tot mai frecvent utilizat ca agent scintigrafic al sistemului osos pentru detectarea tumorilor. Prepararea EDHP-^{99m}Tc constă în fosforilarea acidului acetic glacial cu PCl_3 la temperatura camerei și apoi la 5°C (în baie de ghiață) timp de 30 min, după care are loc o distilare a amestecului de reacție la început (2 h) la 60°C și, în final, la 120°C — 130°C, 20 — 30 min, pînă ce apare în distilat urme de acid (*pH* cca 5). Reziduul ce rămîne după distilare este acidul care este trecut în sare disodică prin tratare cu NaOH:

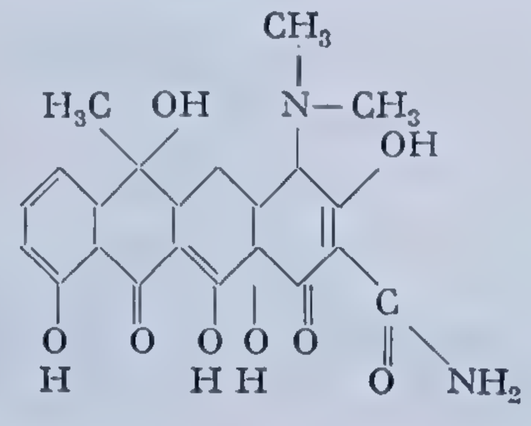


Coloizi-^{99m}Tc. Dintre coloizii ce conțin ^{99m}Tc, frecvent utilizați în diagnostic, o largă răspîndire a primit coloidul de sulf-^{99m}Tc ca agent scintigrafic al sistemului reticuloendotelian (ficat, splină). Prima dată acest coloid s-a obținut din soluție acidă de pertehnetat cu H_2S sub formă probabilă de Tc_2S_7, în prezență de sulfură de stibiu (Sb_2S_3). Ulterior, metoda de preparare a coloidului de sulf cu ^{99m}Tc a fost îmbunătățită prin faptul că H_2S și Sb_2S_3 au fost înlocuiți cu tiosulfatul de sodiu, folosind ca purtător perrenatul de sodiu. În asociație cu albumina serică, coloidul de sulf și ^{99m}Tc se utilizează și pentru scintigrafia pulmonară.

Antibiotice-^{99m}Tc. O serie de antibiotice au proprietatea de a se localiza în anumite tipuri de țesuturi tumorale sau în anumite organe critice. În acest sens, marcarea lor cu ^{99m}Tc prezintă avantaje atît din punct de vedere farmacodinamic, cît mai ales pentru diagnostic. Se menționează dintre compușii farmaceutici care posedă o pronunțată localizare în ficat și apoi eliminați prin tractul biliar, compușii ce conțin grupări sulfhidril, printre care se situează mercaptoalcoolii, cisteina și penicilina-*D*. S-a observat că pentru mercaptoalcooli reținerea lor maximă de către ficat și excreția prin bilă este funcție de numărul *n* al grupărilor CH_2— din structura lor HO—$(CH_2)_n$—SH și în acest caz $n = 4$ este considerat optim. Marcarea cu ^{99m}Tc a penicilinei-*D* (β, β-dimetilcisteină) are loc prin complexarea tehnețiului, prin intermediul grupărilor —SH, care în prima etapă a reacției reduc Tc(VII) la valențe inferioare. Speciile reduse ca Tc(V) sau Tc(IV), în funcție de condițiile de *pH* și de concentrația ligandului, formează cu penicilina-*D* un complex ce poate fi folosit ca agent pentru scintigrafia biliară sau renală:



Tetraciclina, deși nu conține grupări —SH, se localizează de asemenea în vezica biliară și rinichi, datorită legării sale de o serie de proteine și, ca urmare a metabolizării lor, se desprinde de acestea și este eliminată prin căile biliare și renale:



Se presupune că complexarea tehnețiului de către tetraciclină are loc prin intermediul grupelor dimetil-amino și hidroxil, în mod similar cu cea a cationilor bivalenți Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+} etc., după ce, în prealabil, Tc(VII) a fost redus cu clorură stanoasă. Separarea tehnețiului rămas necomplexat se realizează prin filtrare pe coloane cu schimbători de ioni sau gel Sephadex. Pe lîngă utilizarea complexului de ^{99m}Tc - tetraciclină menționată mai sus, acesta este folosit tot mai frecvent ca agent scintigrafic pentru localizarea tumorilor, țesuturilor moi și a infarctului miocardic, avînd o deosebită afinitate de fixare în țesuturile necrotizate. Un bun complexant pentru ^{99m}Tc s-a remarcat a fi bleomicina. Marcarea bleomicinei cu ^{99m}Tc se poate efectua după metodele cunoscute, prin reducere cu $SnCl_2$ sau pe cale electrochimică. Datorită proprietății lui remarcabile ca antibiotic antitumoral, folosit cu succes în terapia tumorilor din țesuturile moi (carcinom al epiteliilor plate), complexul ^{99m}Tc-bleomicină poate servi ca agent scintigrafic pentru detectarea și localizarea acestui tip de tumori.

C.r. *ce conțin* ^{113m}*In*

Elementul indiu a fost descoperit de Von Reich și Richter în anul 1863, într-o mină de zinc. În stare naturală, indiul conține doi izotopi, ^{113m}In cu o abundență izotopică de 4,3% și ^{115m}In cu 95,7%. Proprietățile chimice ale indiului sînt apropiate de cele ale galiului și aluminiului. Deși indiul este unul dintre elementele din tabelul periodic cu cea mai mare toxicitate, în cazul utilizării în medicină a ^{113m}In obținut din generator ca produs radiofarmaceutic, concentrația lui este extrem de mică, ceea ce este cu mult sub limita maximă admisă. Menționăm că doza letală minimă la șoareci este de 3 mg/kg și de 15 mg/kg la șobolani, iar un mCi de ^{113m}In conține 0,655 mg de indiu, cantitate ce este de $9{,}1 \cdot 10^6$ ori mai mică decît doza letală la șoareci. La fel ca și în cazul tehnețiului, problema hidrolizei în procesul de preparare a radiofarmaceuticelor ce conțin indiu devine importantă deoarece afectează procesul de complexare (legare) a indiului în compusul respectiv, într-o măsură

mai mare sau mai mică, în funcție de gradul de hidroliză a speciilor ionice. Indiul, în stare ionică $^{113m}In^{3+}$, există numai în soluții de acizi minerali, la concentrații (aciditățI) mai mari ale acestora. Cum, de obicei, condițiile de preparare ale radiofarmaceuticelor ce conțin ^{113m}In impun condiții blande de pH, hidroliza indiului nu poate fi neglijată. În cele ce urmează se arată treptele mai importante ale procesului de hidroliză ale $^{113}InCl_3$ din eluatul de la generatorul de indiu :

$$InCl_3 \rightleftharpoons InCl_2^+ + Cl^-$$

$$InCl_2^+ + OH \rightleftharpoons^- In(OH)Cl_2$$

$$InCl_2^+ \rightleftharpoons InCl^{2+} + Cl^-$$

$$InCl_2^+ + OH^- \rightleftharpoons In(OH)Cl^+ + Cl^-$$

$$In(OH)Cl^+ + OH^- \rightleftharpoons In(OH)_2Cl \rightleftharpoons In(OH)_2^+ + Cl^-$$

$$In(OH)Cl^+ \rightleftharpoons In(OH)^{2+} + Cl^-$$

$$In(OH)^{2+} + OH^- \rightleftharpoons In(OH)_2^+$$

$$In(OH)_2^+ + OH^- \rightleftharpoons In(OH)_3$$

De asemenea, indiul în soluții apoase de HCl diluat mai formează acvo-complecși de forma $In(H_2O)_6^{3+}$, $In(H_2O)_5Cl^{2+}$, $In(H_2O)_4Cl_2^+$; $In(H_2O)Cl_3$. Toate aceste specii ionice în soluție, în prezența unui agent complexant, se află într-o competiție de complexare dictată de o serie de factori ca : sarcina ionică raza ionică, gradul de hidroliză etc.

Complex ^{113}In—DTPA. Complexul de ^{113m}In cu acidul dietilentriaminopentaacetic (DTPA) este un c.r. folosit în medicina nucleară pentru scintigrafia cerebrală. Acest complex, în proporție de 90%, este eliminat din organism prin urină. Prepararea lui se realizează în laboratorul unității medicale și constă din următoarele operații : se eluează generatorul de indiu cu 8 ml soluție de 0,05 NHCl, iar eluatul se introduce într-un flacon de penicilină. Separat, în alt flacon se pregătește un amestec sterilizat compus din : 1 ml soluție DTPA de concentrație 1,6 mg/ml, 0,1 ml acid acetic preparat din acetic glacial prin diluție 1 : 100 ; 1 ml soluție tampon de fosfat *p*H = 10,4 ce conține 44,23 g $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ și 15,93 g $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ dizolvate în 250 ml H_2O distilată, sterilă și apirogenă. În final, soluția de eluat de ^{113m}In se introduce în flaconul ce conține DTPA în amestecul sterilizat și se agită cîteva secunde, după care se administrează în doze de 10 mCi (400—403).

Coloizi de ^{113m}In. Coloizii de ^{113m}In pe bază de hidroxid de fier sau gelatină sînt reținuți în țesutul reticulo-endotelial în proporție de 80—85%, avînd un timp biologic de înjumătățire de 99,5 min, iar eliminarea completă în 30 zile. Prepararea coloizilor de ^{113m}In pentru scintigrafia hepatică se face în laboratorul de spital în modul următor : se eluează generatorul de indiu cu 0,05 *N* HCl și se reține o porție de 5 ml cu activitate de circa 2—5 mCi în care se introduce o cantitate fixă de soluție tampon de fosfat (soluție 0,45 M $Na_2HPO \cdot 2H_2O$ + + 0,45 M KH_2PO_4 în proporție de 9 : 1 cu un *p*H 8) în proporție de 1 : 0,4, astfel ca *p*H-ul final să fie în jur de 3,5. Se agită cîteva minute, după care se introduce o soluție caldă de 10% gelatină în proporție de 1 ml la 2 mCi ^{113m}In, după care din nou se agită. Se obține o soluție coloidală opalescentă. În aceste condiții de preparare, la *p*H — 3,5, dimensiunile particulelor coloidale sînt mai mici și sînt reținute în ficat, pe cînd la *p*H 6 acestea sînt cu preponderență reținute în pancreas. Menționăm că întregul proces de preparare trebuie să asigure condițiile de sterilitate, apirogenitate și izotonicitate ale produsului respectiv. Pentru scintigrafia pulmonară cu ^{113m}In se poate folosi, de asemenea, coloidul de indiu. În acest caz, dimensiunile particulelor coloidale trebuie să fie mult mai mari, fapt pentru care se introduce la o porție de 5 ml eluat de ^{113}In 0,17 ml de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, preparată prin dizolvarea a 5 g clorură ferică în 100 ml H_2O distilată. Apoi *p*H-ul soluției radioactive se modifică cu 0,2 ml 10% NaOH pînă în jur de 9, cînd apare un precipitat fin de hidroxid de fier. Pentru stabilizarea coloidului se introduce 1 ml soluție caldă de 20% gelatină și se agită. Se obține o soluție de macrocoloid de hidroxid de fier și gelatină de dimensiuni 20 — 40μ care, sînt reținuți în proporție de 80 — 90% în plămîni. Particulele cu dimensiuni mai mari de 100μ prezintă pericol de embolism.

Macroagregate de serum albumină-^{113m}In. Prepararea macroagregatelor de serum albumină umană ce conțin ^{113m}In se efectuează în mai multe trepte, după cum urmează : într-un balon de 50 m se introduc cîte 5 ml din fiecare din soluțiile : HCl concentrat, 0,9%NaCl și 10% tiocianat de amoniu și se agită cîteva secunde. În amestecul de mai sus se introduc 10 ml de soluție 3% serum albumină umană, care formează un precipitat. Conținutul flaconului se transferă într-o fiolă de centrifugă și se centrifughează 10 min, la o viteză de 3 000 rot/min. Soluția rămasă deasupra precipitatului se decantează, iar precipitatul se spală cu o soluție 0,9% NaCl, prin agitare, obținîndu-se o suspensie. Se ajustează *p*H-ul la 4,5 — 5,0, cu o soluție de 20% Na_2CO_3. Soluția de macroagregate de albumină astfel obținută se introduce în flacoane de penicilină, se sterilizează prin autoclavare 30 min și se păstrează în frigider la +4°C. Marcarea cu ^{113m}In a macroagregatelor de albumină se face astfel : într-un flacon de penicilină se introduc 5 ml de eluat de ^{113m}In (0,05 N HCl) și se aduce la *p*H = 5 — 7, cu soluție de 20% Na_2CO_3, după care se introduc 5 ml de soluție de macroagregate sub agitare continuă. Amestecul obținut se încălzește 20 min, în autoclavă, la o temperatură de circa 110°C. După răcire, macroagregatele ^{113m}In se centrifughează și soluția de deasupra lor se aruncă. Se introduce apoi o nouă porție de 5 ml soluție 0,9% NaCl, se agită și se centrifughează și soluția de deasupra precipitatului se aruncă. În final se introduc 10 ml de soutie 0,9% NaCl sterilă, după care se controlează *p*H-ul, care trebuie să fie între 6—7.

Proteine plasmatice-^{113m}In. În soluții acide de HCl, la *p*H cca 1,5, s-a observat că ^{113m}In formează complecși cu proteinele plasmatice. Astfel, cu transferina, ^{113m}In formează un complex ce poate servi la determinarea volumului sau debitului sangvin. Marcarea cu ^{113m}In a plasmei proprii a pacientului se face astfel : se eluează generatorul de indiu cu 20 ml 0,05 N HCl și eluatul se evaporă la sec. Reziduul se reia cu 0,5 — 1 ml soluție de 0,01 N HCl (*p*H cca 1,5), după care se sterilizează prin filtrare Millipore sau prin autoclavare. În final, se introduce plasma pacientului în volum de 0,5— 1,0 ml și se incubează, după care se administrează. Transferina se marchează cu ^{113m}In în mod similar, însă aceasta se ia din flacon 50 mg (extrapură) și se dizolvă în 0,5 ml soluție tampon Michaelis (*p*H cca 8,6). Separat se aduce la sec un voum de 20 ml eluat de ^{113m}In, care apoi se reia cu 0,5 · 1,0 ml soluție 0,05N HCl, iar soluția radioactivă de ^{113m}In se adaugă peste transforma dizolvată și se incubează după care se sterilizează și se administrează.

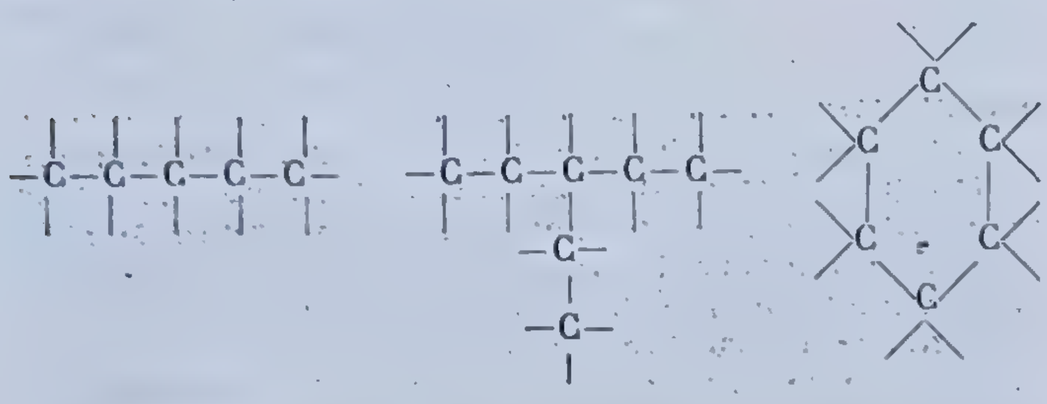
Antibiotice-^{111}In. Unele antibiotice ca bleomicina și tetraciclinele complexează cu ^{113m}In și ^{111}In formînd complecși marcați, care permit o serie de determinări ale localizării evoluției și terapiei tumorilor canceroase. În aceste cazuri, se preferă ^{111}In față de ^{113m}In, deoarece primul are o perioadă de înjumătățire mai mare și energii mai adecvate unei eficiențe sporite de contorizare. Indiul-111 se produce la ciclotron, iar marcarea bleomicinei se face prin metoda de complexare și purificare pe rășină schimbătoare de ioni. V. *Compuși marcați*.

Bibl. : Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1976 ; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, L., *Compuși marcați și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei R.S.R., București, 1979.

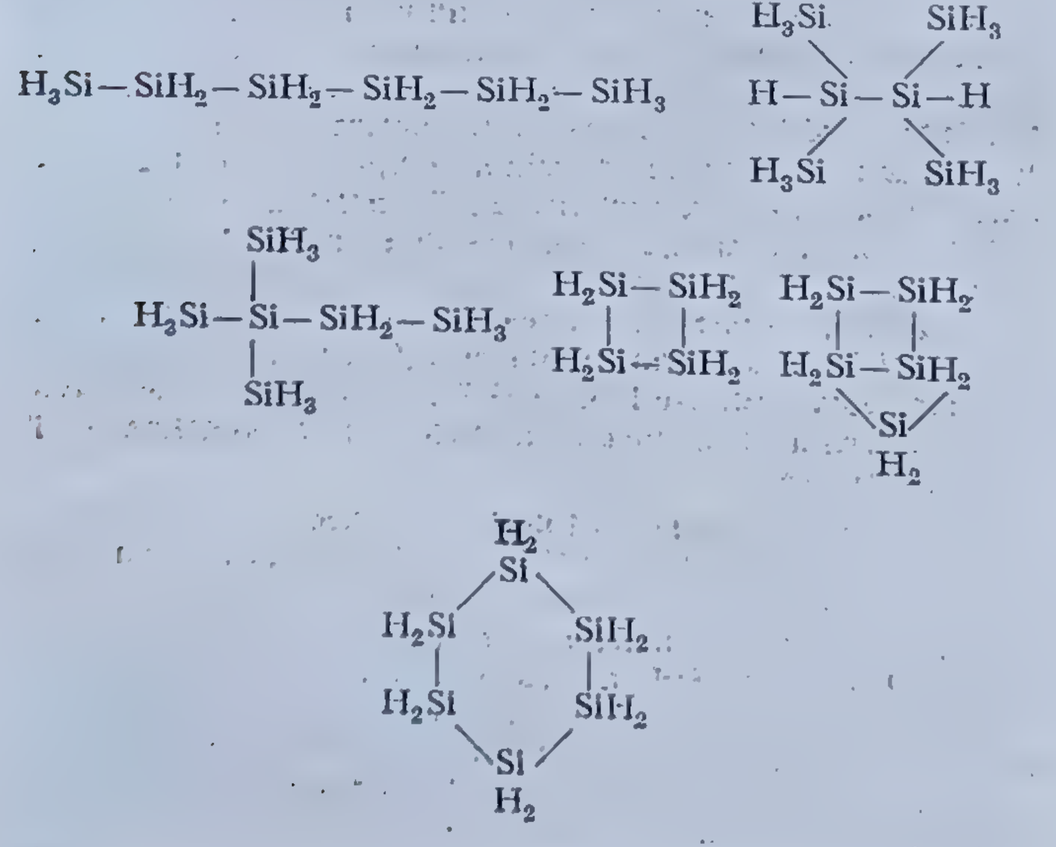
CONCASARE v. MĂRUNȚIREA MATERIALELOR

CONCASOR v. MĂRUNȚIREA MATERIALELOR

CONCATENARE, capacitate a atomilor identici de a se uni în lanţuri (catene) poliatomice, formînd schelete moleculare liniare, ramificate ciclice, oligomere sau polimere, mono-, bi- şi tridimensionale. Capacitatea maximă de **c.** o manifestă carbonul. Posibilitatea de **c.** practic nelimitată a atomilor de carbon stă la baza marii varietăţi structurale a hidrocarburilor şi în consecinţă este fundamentul pe care se bazează întreaga chimie organică. Astfel, pentru carbon se cunosc catene liniare, ramificate şi ciclice

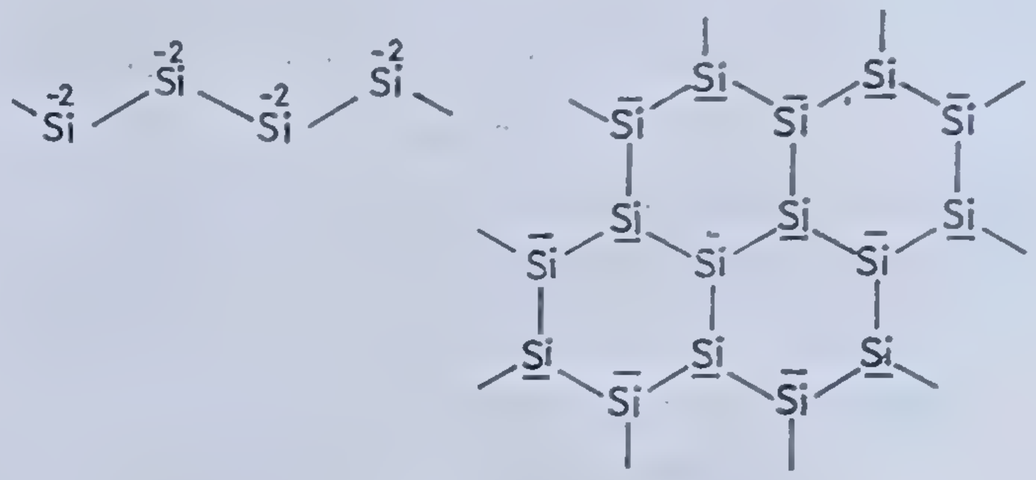


care pot cuprinde orice număr de atomi de carbon. În hidrocarburi valenţele neutralizate pentru formarea scheletului molecular prin **c.** sînt ocupate de atomi de hidrogen. S-au făcut numeroase speculaţii despre posibilitatea realizării unor „chimii ale altor elemente", comparabile cu chimia carbonului, bazate pe **c.** altor nemetale. Acest lucru nu a fost realizat decît parţial, din două motive : a) energia de legătură de obicei mai scăzută decît a legăturii carbon—carbon (a se compara de exemplu următoarele energii de legătură : C—C 83, B—B 72, Si—Si 54, Ge—Ge 45, N—N 38, P—P 50, O—O 34 şi S—S 63 kcal/mol) şi b) nestabilitatea termică şi marea reactivitate a legăturilor element—hidrogen, mult mai pronunţată decît la carbon. Din acest motiv nu se pot obţine familii de hidruri ale altor elemente, comparabile cu chimia hidrocarburilor. Astfel, silani liniari şi ramificaţi (manifestînd o izomerie analoagă celei a hidrocarburilor) au putut fi izolaţi numai pînă la termenul Si_6H_{14} ; se cunosc şi silani ciclici, analogi cu cicloparafinele $(SiH_2)_n$, $n = 4, 6$:

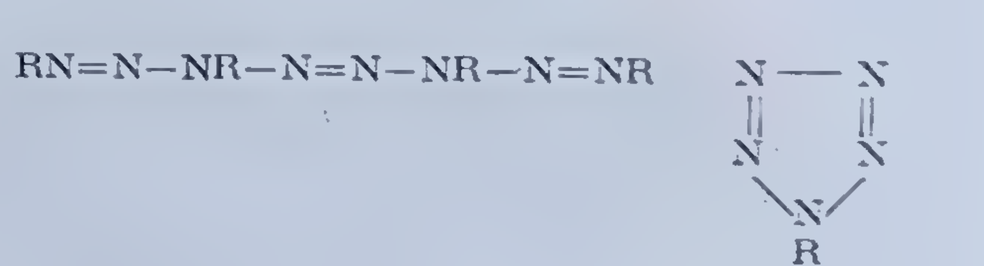


silanii sînt puţin stabili termic şi se autoaprind la aer. Dacă Se compară numai combinaţiile cu hidrogenul, capacitatea de **c.** a siliciului este aparent mult mai redusă decît a carbonului. În realitate şi atomii de siliciu pot forma catene mult mai lungi dacă în loc de hidrogen se folosesc grupări organice pentru ocuparea valenţelor libere, grupări care stabilizează molecula şi protejează scheletul Si—Si. De exemplu, pentru $R = CH_3$ s-au preparat polisilani conţinînd pînă la 24 atomi de siliciu, de tipul $R_3Si-(SiR_2)_{n-2}-SiR_3$, iar în clasa ciclosilanilor $(R_2Si)_n$ se cunosc toţi termenii de la $n = 3$ la 35.

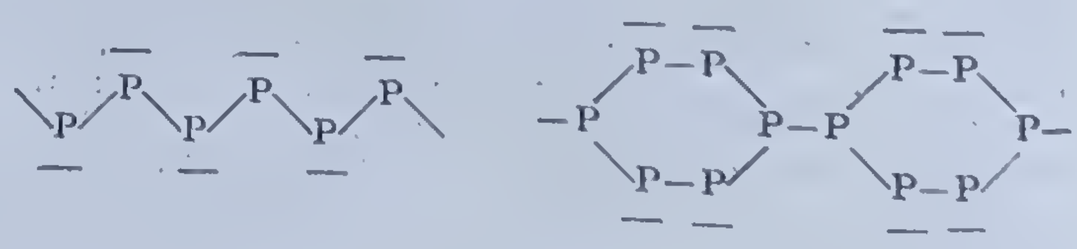
Siliciul elementar este un polimer tridimensional, cu structură analoagă diamantului. În siliciuri se cunosc şi alte structuri polimere formate prin **c.** atomilor de siliciu, liniare (în CaSi) şi bidimensionale (în $CaSi_2$) :



Prin urmare capacitatea de **c.** a siliciului este comparabilă cu aceea a carbonului, dar nu poate fi valorificată preparativ din motivele citate. Germaniul se comportă asemănător cu siliciul. În grupa a III-a a sistemului periodic, borul manifestă tendinţa de a forma molecule polinucleare prin legături policentrice (v. *Borani*) şi grupări icosaedrice B_{12} care constituie nucleul de bază în borul elementar (v. *Bor*), capacitatea de **c.** manifestîndu-se într-un mod specific la acest element. În grupa a V-a, capacitatea de **c.** este redusă în cazul azotului, din cauza tendinţei de a forma legături duble şi triple. S-au pus în evidenţă molecule liniare cu pînă la 8 atomi de azot şi se cunoaşte şi un ciclu de 5 atomi (pentazol), dar aceste structuri sînt nestabile :



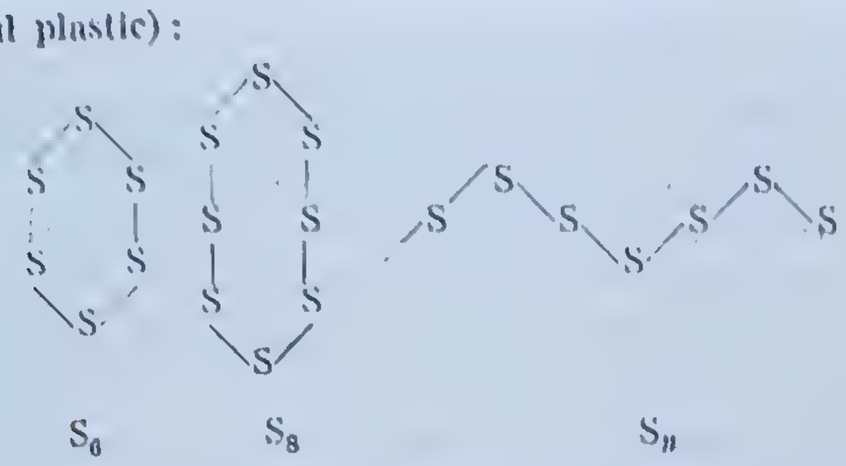
Asemenea **c.** nu se realizează în compuşi ai azotului cu hidrogenul. Fosforul manifestă o capacitate de **c.** remarcabilă în stare elementară (fosforul roşu şi negru sînt polimeri bidimensionali v. *Fosfor*) şi în fosfuri (v. *Fosfuri*). Astfel, fosfurile NaP, LiP şi CdP_2 conţin lanţuri simple, fosfura BaP_3 este formată din cicluri P_6 unite în lanţuri, iar SrP conţine un schelet bidimensional :



LiP, NaP, CdP_2 BaP_3

În hidruri capacitatea de **c.** este aparent mai redusă (v. *Fosfine*) iar în derivaţii organici se manifestă o pronunţată tendinţă de formare a unor structuri ciclice (v. *Ciclofosfine*). Arsenul şi stibiul se comportă asemănător (v. *Arsen*, *Stibiu*), dar au fost mai puţin studiate din acest punct de vedere. Capacitatea de **c.** este afectată de faptul că energia de legătură scade în grupă, de la fosfor la stibiu, ceea ce micşorează stabilitatea structurilor realizate prin **c.** În grupa a VI-a a sistemului periodic se manifestă o capacitate redusă de **c.** la oxigen, în schimb sulful (v. *Sulf*), seleniul (v. *Seleniu*) şi telurul (v. *Telur*) în stare elementară formează structuri polimere. În cazul sulfului, de exemplu, se cunosc atît cicluri S_n ($n = 6$, 8, 10, 12, 18, 22), cît şi polimeri liniari macromoleculari

(sulful plastic):



S_6 S_8 S_n

Evident, halogenii fiind monovalenți au capacitatea de c. redusă la valoarea 2. Valori maxime ale capacității de c. se manifestă în stările inferioare de valență, fiind rar observate în stările mai înalte de oxidare.

Bibl.: Rheingold, A. L., *Homoatomic Rings, Chain and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1977; Von Schnering, H. G., *Homonuclear Bindungen bei Hauptelementen*, *Angew. Chem.*, *93* (1981); Hulduc, I. (coordonator), *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

CONCENTRAREA MINEREURILOR, operație prin care mineralele utile dintr-un produs minier se separă de mineralele sterile însoțitoare, astfel ca să poată fi utilizate cît mai economic în procesele metalurgice. Prin aceasta se obțin unul sau mai multe concentrate cu un conținut optim de substanțe utile și substanțe minerale sterile care se îndepărtează. Metodele utilizate se bazează pe proprietățile fizice ale minereurilor și se pot clasifica în metode de c.m. prin alegere manuală, gravimetrice, magnetice, electrostatice, radiometrice, flotație etc.

Alegerea manuală se aplică minereurilor de dimensiuni ceva mai mari (20—30 mm) și se bazează pe culoare, luciu și formă, eficacitatea depinzînd de îndemînarea și spiritul de observație ale lucrătorului. Operația poate fi simplă sau însoțită de spargerea minereurilor și se realizează pe mese de alegere fixe sau mobile (rotative), benzi sau jgheaburi de alegere, uneori însoțite de spălarea minereurilor cu apă. În cazul minereurilor de fier, cum este siderita, nici o operație de c.m. nu dă rezultate mai bune ca alegerea manuală. Pe măsură ce zăcămintele exploatabile devin din ce în ce mai sărace, respectiv mineralele utile mai disperse, această metodă pierde din importanță.

C.m. *pe cale gravimetrică* se bazează pe diferența de densitate dintre mineralele utile și sterile, pe dimensiunile lor și pe legile căderii corpurilor în fluide. Operații de acest gen se realizează în hidroclasoare cu curent ascendent, separatoare prin zețaj, cu piston sau pe mese de c.m. Într-un *hidroclasor*, cu separare în curent ascendent, materialul de separat și concentrat se lasă să cadă pe un ciur înclinat, montat în camera aparatului. Prin partea de jos se introduce un curent de apă ascendent și un curent de aer. Fracțiunea ușoară este antrenată în sus și trecută peste un prag, iar materialul greu cade la fund, fiind transportat de un elevator (fig. 1). Un

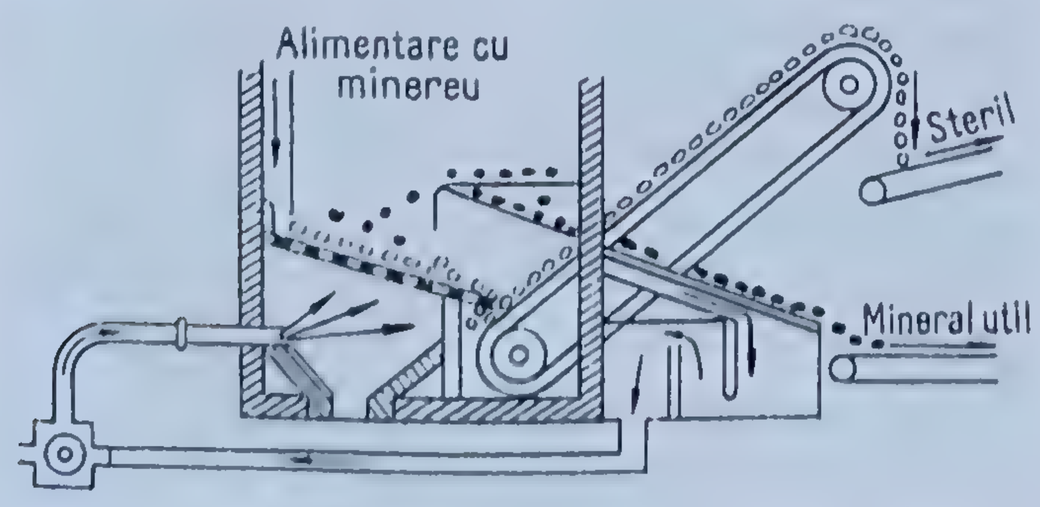


Fig. 1. Schema de funcționare a unui hidroclasor.

separator prin zețaj cu piston este format din două compartimente alimentate cu apă. Într-unul se află un ciur pe care se depune materialul de separat, iar în celălalt un piston ce execută mișcări de sus—jos, obligînd materialul din primul compartiment, prin ridicări și căderi repetate sub presiunea apei, să se așeze pe ciur în ordinea densităților (fig. 2). Coeficientul de clasare (q) este dat de relația:

$$q = \frac{\delta' - 1}{\delta - 1} \sqrt{\frac{\delta' - 1}{2(\delta - 1)}}$$

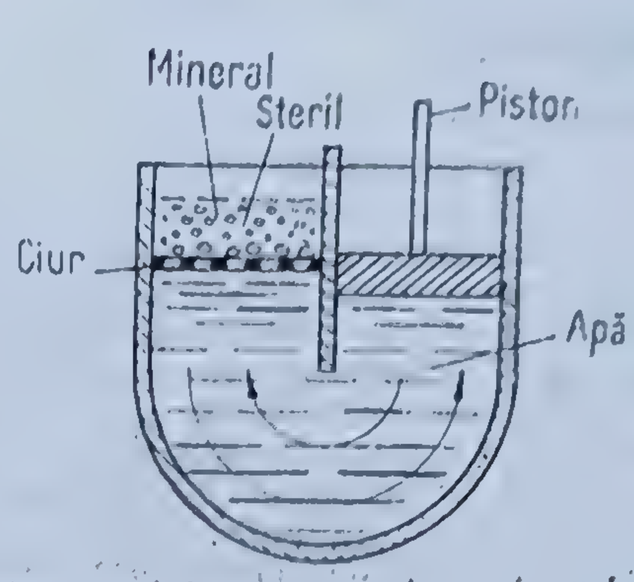


Fig. 2. Secțiune printr-un separator prin zețaj cu piston.

unde: δ' este densitatea mineralului mai greu, iar δ — densitatea mineralului mai ușor. *Mesele de* c.m. sînt alcătuite din niște suprafețe plane, fixe, mobile sau oscilante, cu o anumită înclinare, pe care se circulă materialul de separat sub forma unei tulburei. Separarea este cu atît mai eficace, cu cît dimensiunea, densitatea și forța de frecare dintre granulele din amestec sînt mai mari (fig. 3).

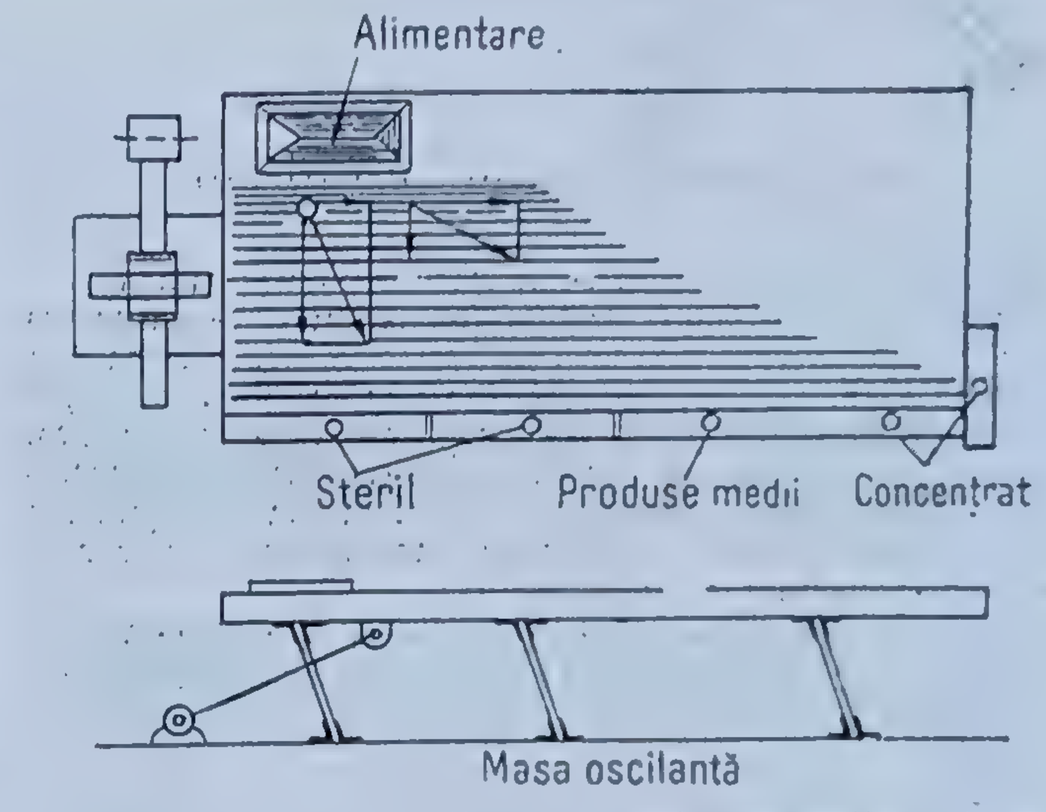


Fig. 3. Schema de funcționare a unei mese oscilante în secțiune orizontală și transversală.

C.m. *pe cale magnetică* se bazează pe atragerea anumitor minerale de către polii unui electromagnet. Pe această cale se extrag oxizii de fier (magnetita, hematita, limonita), oxizii de mangan, oxizii de crom, carbonații de fier și mangan etc. În funcție de felul și dimensiunile materialelor supuse c.m., se cunosc separatoare magnetice de diferite tipuri. Acestea sînt construite dintr-un electromagnet, care produce un cîmp magnetic, un mijloc de aducere a materialului de prelucrat în cîmpul magnetic și un mijloc de scoatere a acestuia din cîmpul magnetic. Cele mai utilizate sînt separatoarele magnetice cu inele, cu bandă (fig. 4), cilindrice etc.

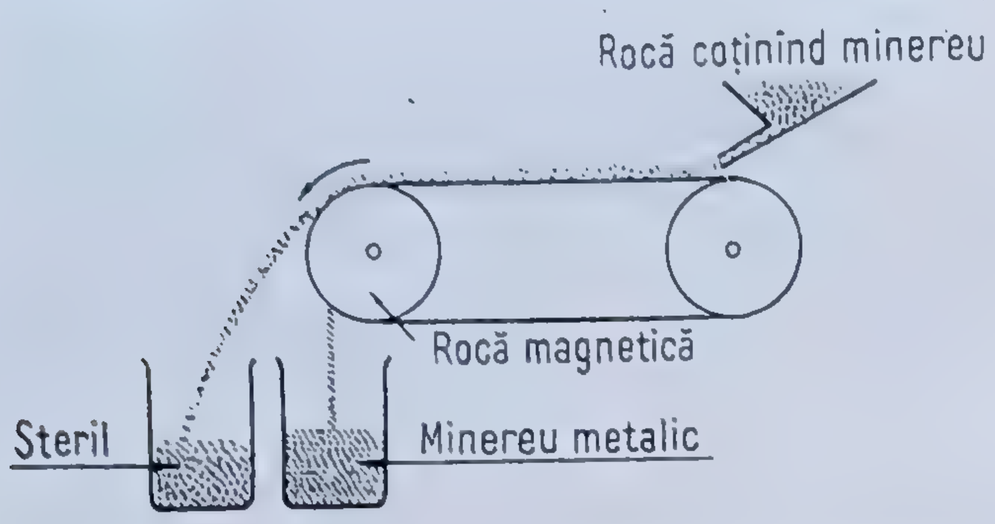


Fig. 4. Schema de principiu a unui separator magnetic cu bandă.

C.m. *pe cale electrostatică* se bazează pe diferența de conductibilitate a mineralelor dintr-un amestec. Lăsate să lunece pe plăci metalice, netede, înclinate, așezate una în continuarea celeilalte la o mică distanță și încărcate diferit din punct de vedere electric, mineralele utile se vor comporta diferit de cele sterile. Spre deosebire de mineralele cu conductibilitate mică, ce vor fi colectate în zona de despărțire dintre plăci, mineralele cu conductibilitate mare, încărcîndu-se cu același fel de electricitate ca și placa metalică, vor fi respinse puternic și vor luneca pe placa următoare, unde vor fi atrase și dirijate spre un jgheab de colectare (fig. 5).

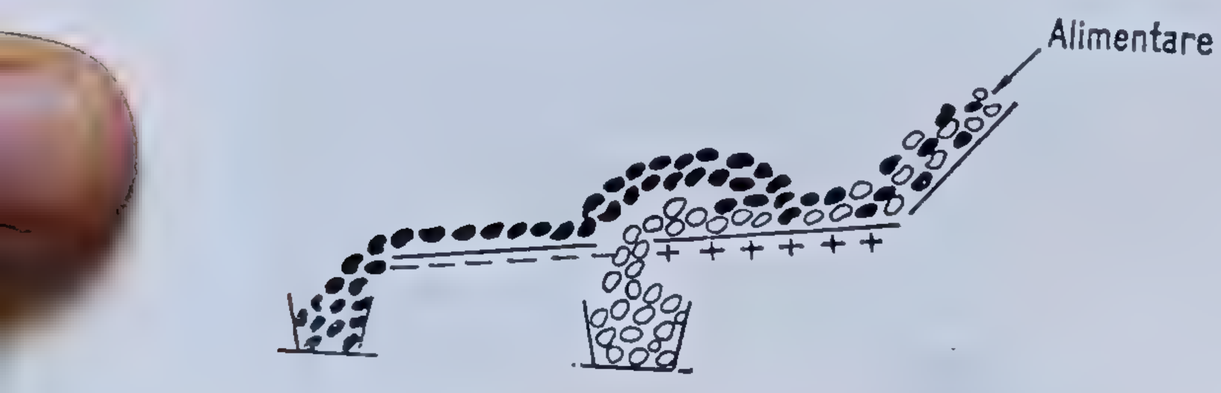


Fig. 5. Principiul separării electrostatice.

C.m. *pe cale radiometrică* se aplică mineralelor radioactive. În acest scop, materialul, zdrobit în bulgări mari, se transportă pe o bandă rulantă, la capătul căreia se află montat un detector de radiații și două jgheaburi de colectare ce se pot închide și deschide alternativ, prin comandă electronică. Ori de cîte ori pe bandă circulă un mineral radioactiv, detectorul va acționa dispozitivul electromecanic deschizînd jgheabul de colectare a mineralelor radioactive și va închide pe cel de colectare a sterilului.

C.m. *prin flotație* constă în producerea la suprafața unui amestec de apă și minereu fin măcinat a unei spume în care se concentrează, în general, partea utilă din minereu (v. *Flotație*).

Sin. *Îmbogățire.*

Bibl.: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

CONCENTRAREA RADIOIZOTOPILOR, metodă de separare a radioizotopilor dintr-un amestec. Radioizotopii se obțin prin reacții nucleare, ca urmare a iradierii cu neutroni, particule încărcate și fotoni a unor ținte de materii prime ori prin separare din produșii de fisiune nucleară. Cantitatea de radioizotop care se obține într-o reacție nucleară este foarte mică, de aproximativ 10^{-8}—10^{-11} g pentru 1 g de element iradiat. Radionuclidul rezultat este distribuit, într-o anumită stare chimică, în masa de iradiere, constituind un sistem ultradiluat, în care comportarea chimică și proprietățile fizico-chimice ale radionuclizilor nou formați diferă de celelalte substanțe obișnuite aflate în macroconcentrație. Din aceste motive, radioizotopii astfel obținuți se concentrează și se separă prin metode specifice. Metodele frecvent utilizate în acest scop sînt : a) metoda cromatografică, bazată pe adsorbție (absorbție) sau pe schimb ionic ; b) metoda gravimetrică, bazată pe coprecipitare sau cocristalizare ; c) metoda extracției cu solvenți organici ; d) metoda electrochimică. Mai rar se utilizează metode secundare ca : distilarea fracționată, atomii de recul sau solubilizarea selectivă care nu sînt specifice.

Metoda cromatografică. În anul 1903, M. S. Țvet a descoperit fenomenul de separare a amestecurilor de pigmenți vegetali, prin filtrare într-o coloană umplută cu un material adsorbant (cărbune activ, alumină sau unele argile). Metoda a fost numită analiză cromatografică. *Metoda cromatografică* este una dintre cele mai răspîndite metode de separare și de c.r. Se utilizează în practica de laborator și în producția izotopilor radioactivi. În funcție de mecanismul de adsorbție sau absorbție și de natura adsorbantului, această metodă se realizează în două variante : cromatografia de adsorbție și cromatografia de schimb ionic.

Cromatografia de adsorbție. În cromatografia de adsorbție, procesul primar este adsorbția moleculară sau ionică. În calitate de adsorbant, în majoritatea cazurilor se folosește oxidul de aluminiu prelucrat chimic în diferite forme (bazică, neutră și acidă). Separarea și concentrarea, conform acestei metode, are loc pe coloane de lungimi și diametre diferite, umplute cu Al_2O_3, prin care se trece soluția ce conține amestecul de radioizotopi care, în funcție de afinitatea lor de adsorbție, se adsorb fie în straturile superioare ale coloanei, fie în straturile următoare, formînd zone de adsorbție. La concentrații chimice mai mari decît cele ale soluțiilor ultradiluate, ce conțin purtător izotopic, zonele de adsorbție se pot distinge prin culoarea lor diferită. Radioizotopii adsorbiți pe coloană se separă (concentrează) prin eluarea (spălarea) acesteia cu soluții ce pot conține ioni ai unui element (nuclid) neradioactiv, cu o afinitate mai mare de adsorbție decît radionuclidul în cauză. Acest gen de cromatografie se numește *cromatografie de substituție*. Cînd spălarea coloanei se efectuează cu un acid, o bază sau un agent complexant care permite o separare selectivă, este vorba de *cromatografia cu eluție*. Atunci cînd se folosește un solvent comun tuturor ionilor adsorbiți, introdus în partea superioară a coloanei, are loc o deplasare a zonei de adsorbție spre partea inferioară a acesteia și toți ionii desorbiți de pe umplutură trec în filtrat (eluat) ; aceasta este *metoda frontală*. Adsorbția moleculară din soluție a radioizotopilor se supune legilor generale ale adsorbției descrisă de ecuațiile Langmuir și Freundlich, valabile pentru gaze. Fiind vorba de soluții, în locul parametrului presiune P se introduce concentrația C. În cazul adsorbției ionice se formează un strat dublu electric, ce facilitează și determină adsorbția. În general, mecanismul de adsorbție constă în aceea că de pe suprafața substanțelor cu proprietăți adsorbante anumiți ioni trec în soluție, iar suprafața respectivă rămîne încărcată cu sarcini electrice. De exemplu, de pe particulele de cărbune trec în soluție ioni de oxigen sau de hidrogen, în funcție de ionii cu care cărbunele a fost saturat (activat) înainte de utilizarea lui ca adsorbant. Suprafața încărcată electric a adsorbantului atrage ionii de semn opus, iar în jurul stratului dublu format se creează un strat de difuzie a ionilor de semn opus. Adsorbția depinde de sarcina suprafeței adsorbantului, iar sarcina suprafeței este determinată de modul de preparare a adsorbantului. Adsorbția izotopilor radioactivi pe adsorbanții cristalini formați din cristale polare este caracterizată prin *adsorbția primară* (în care ionii adsorbiți intră în compoziția rețelelor cristaline ale adsorbantului) și *adsorbția secundară* (care are loc în afara stratului molecular al cristalului). Adsorbția primară și cea secundară se conduc după legi diferite dar pot avea loc concomitent pe același adsorbant. (V. *Adsorbția radioizotopilor*). La contactul unui cristal ionic cu o soluție, între

suprafața cristalului și soluția respectivă se stabilește un echilibru dinamic, în sensul că ionii de pe stratul superficial al cristalului trec în soluție, iar o cantitate egală de ioni din soluție trec pe suprafața cristalului, de unde, treptat, vor intra în rețeaua cristalină, dacă îndeplinesc condițiile de izomorfism impuse de stratul respectiv. În acest mod, adsorbția ionilor pe cristale, atît a anionilor cît și a cationilor, determină apariția unei diferențe de potențial la suprafața de separare dintre cristal și soluție. În acest caz, adsorbția prin schimb a ionilor izomorfi poate fi considerată ca fiind o distribuire a ionilor între soluție și suprafața cristalului. Adsorbția primară, descrisă mai sus, este guvernată de următoarea relație :

$$\frac{X}{1-X} = K\frac{GS}{sC_mV}, \qquad (1)$$

în care :

X reprezintă cantitatea de substanță radioactivă adsorbită ; $(1 - X)$ este cantitatea de substanță radioactivă rămasă neadsorbită în soluție ; K — coeficientul de distribuție (avînd valoarea ~ 1) ; G — masa adsorbantului ; S — suprafața adsorbantului raportată la unitatea de masă a adsorbantului ; s — suprafața ocupată de un ion-gram de substanță ; C_m — concentrația molară a macrocomponentului din soluție, iar V — volumul soluției. Dacă adsorbția primară reprezintă numai o mică parte din fenomenul adsorbției, adsorbția secundară reprezintă cazul cel mai general de adsorbție, deoarece la acest gen de proces de adsorbție participă toți ionii care se află în soluție la timpul respectiv. Adsorbția secundară este determinată numai de forțe electrostatice și depinde de forța ionică a soluției. Dacă în soluție se găsesc ioni diferiți ale căror sarcini sînt opuse ca semn sarcinii suprafeței adsorbantului, ei participă, totuși, la formarea stratului secundar de adsorbție. Relația care exprimă adsorbția secundară (în stratul secundar) este următoarea :

$$\frac{X}{1-X} = \frac{K_0S}{V}a^n \qquad (2)$$

în care $X/1 - X$ este coeficientul de adsorbție, care se determină experimental ; K_0 — constantă de adsorbție ; S — suprafața adsorbantului ; V — volumul soluției ; n — valența ionilor radioactivi ; a — parametru care depinde de forța ionică a soluției și mai puțin de concentrația ionului radioactiv și care se calculează cu ajutorul relației :

$$a = \frac{Z - cv}{\mathcal{F}\Sigma_i K_i C_i} \qquad (3)$$

în care : Z este sarcina cationică a stratului dublu ; c — capacitatea electrică a stratului dublu ; v — potențialul Nernst, $\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday ; K_i — constanta de echilibru a reacției de schimb în stratul dublu ; C_i — concentrația ionilor în soluție. Spre deosebire de adsorbția primară, adsorbția secundară depinde exponențial de valența ionului.

Cromatografia de schimb ionic. În prezent, cromatografia de schimb ionic este larg folosită pentru separarea și concentrarea radioizotopilor în procesele radiochimice. În calitate de adsorbanți se folosesc atît materiale de origine anorganică, minerale (anumite argile), cît și mai ales materiale obținute prin sinteză organică — cationiți și anioniți (rășini schimbătoare de ioni). Schimbătorii de ioni organici (ioniți) au o capacitate de schimb mult mai mare decît a celor anorganici, atingînd cîțiva miligram-echivalenți pentru un gram de ionit, respectiv pot adsorbi din soluție o cantitate de ioni a cărei masă poate depăși însăși masa ionitului respectiv. Procesul de schimb ionic pe un cationit are loc conform ecuației :

$$Z_2M_1A_{Z_1} + Z_1M_2^{Z_2+} \rightleftharpoons Z_1M_2A_{Z_2} + Z_2M_1^{Z_1+} \qquad (4)$$

în care Z_1 și Z_2 reprezintă sarcinile ionilor metalelor M_1 și M_2 implicați în reacția de schimb ionic, iar A este anionul cationitului. Deoarece, în majoritatea cazurilor, în practică se lucrează cu soluții diluate de radioizotopi, în ecuația constantei de echilibru nu se introduc activitățile termodinamice ale ionilor, ci concentrațiile lor :

$$\frac{[M_2A_{Z_2}]^{1/Z_2}}{[M_1A_{Z_1}]^{1/Z_1}} = K_c\frac{C_2^{1/Z_2}}{C_1^{1/Z_1}} \qquad (5)$$

unde, în parantezele pătrate sînt cuprinse concentrațiile substanțelor, iar C_1 și C_2 reprezintă concentrațiile ionilor respectivi din soluție ; K_c este constanta de schimb ionic Din ecuația (5) se observă că, dacă se construiește un grafic, în coordonatele formate din membrii acestei ecuații, K_c poate fi determinat ca panta dreptei respective. Valorile lui K_c ne indică adsorbția cu preponderență a unuia sau altuia dintre ionii M_1 și M_2. Astfel, cînd $K_c > 1$ în ionit crește concentrația ionului M_2, iar cînd $K < 1$ crește cea a ionului M_1. În practică, adeseori eficiența adsorbției pe schimbătorii de ioni se exprimă prin coeficientul de distribuție D exprimat prin ecuația :

$$\frac{M_2A_{Z_2}}{C_2} = K_c^{Z_2}\left[\frac{M_1A_{Z_1}}{C_1}\right]^{Z_2/Z_1} = D = \text{const} \qquad (6)$$

ceea ce arată că, dacă ionitul se află în echilibru cu microcantități ale ionului M_1 din soluție și, în continuare, în aceeași soluție se mai introduce microcomponentul M_2, atunci concentrația ionului M_2 în ionit și în soluție rămîne nemodificată. Folosind soluții radioactive, cum este cazul c.r., coeficientul de distribuție se poate determina prin măsurarea radioactivității soluției înainte și după trecerea soluției respective prin coloana cu cationit (anionit), conform relației :

$$D = \frac{A_0 - A}{A}\cdot\frac{V}{m}, \qquad (7)$$

în care A_0 este radioactivitatea inițială a soluției, A — radioactivitatea soluției la echilibrul de schimb ionic (după trecerea lui prin coloană) ; V — volumul soluției ; m — masa ionitului, în stare uscată, încărcat în coloana de schimb ionic. C.r. prin metoda schimbului ionic, precum și separarea lor este larg răspîndită în practica curentă. Dintre problemele rezolvate cu ajutorul acestei metode fac parte : separarea radioizotopilor lantanidelor de unii radionuclizi, separarea și c.r. din produșii de fisiune, concentrarea și separarea uraniului și plutoniului din produșii de fisiune, concentrarea unor radioizotopi produși la ciclotron, separarea și c.r. pe grupe analitice etc.

Precipitarea și coprecipitarea. Separarea unui radioizotop de alți radioizotopi și de elemente stabile și concentrarea acestuia se face adeseori cu ajutorul metodei de precipitare sau coprecipitare cu purtători : izotopici, izomorfi sau inerți. Coprecipitarea cu purtători izotopici este acea operație de precipitare a unui radionuclid din soluție, la concentrații extrem de mici, prin antrenarea lui în precipitat cu un izotop stabil al elementului din al cărui amestec izotopic face parte radioizotopul respectiv. Forma chimică a purtătorului izotopic trebuie să fie aceeași cu cea a radioizotopului supus concentrării prin coprecipitare. Cantitatea de purtător introdusă în sistem depinde în primul rînd de produsul de solubilitate al compusului radioactiv coprecipitat. Concentrarea radioizotopilor prin coprecipitare cu purtător inert se bazează pe regula coprecipitării și *adsorbției* a lui Fajans și Paneth, completată de V. G. Hlopin și O. Hahn, care au subliniat rolul izomorfismului, arătînd că „*un element radioactiv sau orice element chimic care se găsește în soluție în microconcentrație (ca nivel de trasor radioactiv) trece din soluție în faza solidă cristalizată, dacă formează cu anionul fazei solide o combinație*

izomorfă sau izodimorfă". Cantitatea de microelement radioactiv ce trece din soluție în faza cristalizată (precipitat) împreună cu purtătorul este exprimată de relația (8).:

$$\frac{x}{y} = D\frac{(1-x)}{(1-y)} \qquad (8)$$

în care x și $(1-x)$ reprezintă fracțiunea de element radioactiv aflată în cristale și, respectiv, în soluție, iar y și $(1-y)$ fracțiunea de purtător (antrenor) aflată în cristale și, respectiv, în soluție ; D este coeficientul de cristalizare care se determină experimental, pe baza relației (9) :

$$D = \frac{x/y}{(1-x)/(1-y)} \qquad (9)$$

în care raportul X/Y reprezintă coeficientul de îmbogățire a coprecipitatului (fază cristalină) cu radioizotopul (radionuclidul) respectiv.

Extracția cu solvenți. Metoda extracției cu solvenți este una dintre cele mai frecvent utilizate metode de concentrare și separare a radioizotopilor. Ea permite concentrarea unuia sau mai multor radioizotopi, împreună, din soluții foarte diluate. Principiul acestei metode constă în distribuția unuia sau a mai multor substanțe (combinații chimice) între două faze lichide nemiscibile, de obicei una apoasă și alta organică (solventul). Cu ajutorul extracției se pot separa și concentra nu numai combinații chimice ale diferitelor elemente chimice, dar și combinații diferite ale aceluiași element (radioizotop). Extracția cu solvenți a radioizotopilor (concentrarea lor) are un aspect chimic complex, datorită multitudinii de procese sau reacții ce pot avea loc în sistemul bifazic multicomponent. Astfel, distribuția unei combinații chimice sau a unui ion poate avea loc datorită unei simple solvatări, unei reacții de complexare sau unei reacții specifice. Schematic, procesul de extracție cu solvenți a unui ion M^{m+} din soluția apoasă de către un solvent organic HA este descris de ecuația :

$$M^{m+}_{aq} + mHA_{org} \rightleftharpoons MA_{m(org)} + m\,H^{+}_{aq} \qquad (10)$$

iar coeficientul de distribuție se calculează cu ajutorul relației :

$$D_M = \frac{[MA_{m(org)}]}{[M^{m+}_{aq}]} = \frac{C^m_{org}}{C^m_{aq}} \qquad (11)$$

în care parantezele patrate indică concentrația chimică a radioizotopului respectiv în faza organică (org) și faza apoasă (aq); C reprezintă concentrația radioizotopului distribuit între cele două faze; m este numărul de molecule asociate ale substanței respective. Coeficientul de distribuție depinde de temperatură, de *p*H-ul soluției apoase (mediului), de concentrația unor săruri în soluție (efect de salifiere) etc. Pentru substanțele greu solubile, coeficientul de distribuție este o constantă proporțională cu raportul dintre solubilitățile substanței în cei doi solvenți nemiscibili. Extracția totală a radioizotopului se produce, practic, prin extracții repetate. Pentru exemplificare, menționăm trei cazuri de extracție cu solvenți, caracterizate prin reacții diferite.

Extracția bismutului prin reacție de chelare. Radioizotopul ^{210}Bi rezultă din dezintegrarea β^- a radioizotopului ^{210}Pb. În calitate de solvent organic se folosește cloroformul, în care se extrage agentul de chelare, care, în cazul respectiv, este ditizona. În faza apoasă ^{210}Bi se află sub formă de complex de acetat.

Extracția cuprului prin reacție de asociere ionică. Pentru extracția cuprului se folosește, ca fază organică, de asemenea, cloroformul, iar faza apoasă constă din sulfat de cupru, apă, NaOH și acid oleic. Echilibrul reacției de extracție, în acest sistem, este descris de ecuațiile :

a) $RH \rightleftharpoons R^- + H^+$

R^- reprezintă anionul oleat, $C_{17}H_{33}COO^-$.

b) $Cu^{2+} + 2R^- \rightleftharpoons CuR_2$

c) $(CuR_2)_{aq} \rightleftharpoons (CuR_2)_{org}$

Deoarece acidul oleic este un acid slab, echilibrul chimic favorizează existența formelor nedisociate, deci reacțiile b) și c) facilitează extracția, în competiție cu reacția a). *Extracția cobaltului prin reacție de complexare.* În calitate de solvent se folosește *n*-butanolul, $C_3H_7CH_2OH$, iar în faza apoasă agentul complexant pentru ^{60}Co este sulfocianura de amoniu MH_4SCN, cobaltul fiind sub formă de $CoCl_2$. Echilibrul chimic ce favorizează extracția cobaltului radioactiv (și stabil) sub formă de complex de sulfocianură de amoniu este dat de ecuațiile :

a) $Co^{2+} + 4\ SCN^- \rightleftharpoons Co(SCN)^{2-}_4$

b) $[2\ NH^+_4 + Co(SCN)^-]_{aq} \rightleftharpoons [(NH_4)_2Co(SCN)_4]_{org}$

Din exemplele descrise mai sus rezultă posibilitatea existenței unei multitudini de procese fizico-chimice în extracția cu solvenți.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Procese și metode radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981 ; Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată* Ed. Academiei R. S. România, București, 1976.

CONCENTRAT EMULSIONABIL, produs constituit dintr-un amestec de substanțe insolubile în apă sau cu solubilitate redusă, solvenți și emulgatori, care prin adăugare în apă formează prin simplă amestecare o emulsie. Emulsia reprezintă un sistem heterogen de două sau mai multe faze lichide, constituite dintr-o fază lichidă continuă și cel puțin o a doua fază lichidă dispersată în prima sub formă de mici particule, cu dimensiuni cuprinse între 0,2 și 50 μ. Emulsiile în care faza continuă este apoasă se numesc emulsii apoase sau de tip ulei/apă (U : A), iar cele în care faza continuă este un licbid nemiscibil cu apa se numesc emulsii uleioase sau de tip apă/ulei (A : U). Majoritatea emulsiilor sînt sisteme complexe, prezentînd în afara celor două faze lichide și una sau mai multe faze solide. Emulgatorii — produsele care facilitează formarea emulsiilor — sînt în majoritate substanțe cu structiră amfipatică, respectiv sînt substanțe tensioactive. Acțiunea lor se manifestă prin scăderea tensiunii interfaciale a lichidelor în contact și formarea de filme protectoare stabile, pentru împiedicarea unirii particulelor disperse. Situațiile uzuale în care se aplică **c.e.** și implicit emulsiile sînt acelea în care este necesară încorporarea într-un singur produs comercial a mai multor substanțe care nu sînt reciproc (mutual) solubile.

Domenii de aplicare. Multe pesticide se comercializează sub formă de **c.e.** și se aplică în agricultură sub formă de emulsii apoase. În acest caz, **c.e.** conțin trei clase de produse : pesticide, solvenți și emulgatori, în proporții variind între 20—80 % pesticid sau amestec de pesticide, 5—10 % emulgator sau amestec de emulgatori și 75—10 % solvent sau amestec de solvenți. Emulgatorii utilizați în cazul pesticidelor sînt amestecuri de substanțe tensioactive hidrofile și oleofile. **C.e.** de pesticide au impuse o serie de caracteristici : lichide limpezi, omogene, fără depuneri sau stratificări pe o durată de depozitare de un an (conform normelor Organizației Mondiale a Sănătății). La sfîrșitul perioadei de depozitare conținutul în pesticid trebuie să fie identic cu cel inițial. Emulsiile de pesticide trebuie să se formeze ușor prin diluare, să prezinte stabilitate bună în apă de duritate diferită, să se redisperseze ușor după o depozitare de 24 h, pentru a prezenta eficiență

în utilizare. Alte produse care se comercializează sub formă de **c.c.** sînt unele produse auxiliare pentru industriile de: fibre, textile, pielărie, hîrtie, construcții de mașini, prelucrarea țițeiului. În aceste cazuri **c.c.** conțin mai multe tipuri de substanțe tensioactive cu funcții diferite (udare, spălare, emulsionare, emoliere, antistatizare, dispersare, anticorozivne, lubrifiere, dezinfecție), unul sau mai multe tipuri de uleiuri, unul sau mai multe tipuri de produse organice (solvenți, hidrotropi, complexanți ș.a.), alese după domeniul specific de utilizare. V. și *Emulsii*.

Bibl.: Lissant, K., J., *Emulsion and Emulsion Technology*, part I, Marcel Dekker Inc., New York, 1974; Draft International Standard ISO/DIS 862, *Surface active Agents — Vocabulary*, International Organization for Standardization, 1983.

CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR, cantitatea dintr-o substanță dizolvată, conținută într-o anumită cantitate de soluție sau de solvent. Concentrația soluțiilor se poate exprima în mai multe feluri:

Concentrația molară (*molaritatea*) reprezintă numărul de moli dintr-o substanță dizolvată într-un decimetru cub de soluție. Concentrația molară (m) se exprimă prin:

$$m = \frac{Q}{\mathbf{M}} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)},$$

în care Q reprezintă masa de substanță dizolvată într-un dm^3 de soluție, iar **M** — masa moleculară a acestei substanțe. Soluțiile diferitelor specii chimice avînd concentrații molare egale, la volume egale, conțin același număr de molecule de substanță dizolvată. Pe baza acestei proprietăți, concentrațiile molare sînt utilizate foarte mult în chimia analitică cantitativă (v. *Analiza volumetrică*).

Concentrația normală sau valară (*normalitatea*) reprezintă numărul de echivalenți-gram (vali) dintr-o substanță dizolvată într-un dm^3 de soluție. Concentrația normală (n) se exprimă prin:

$$n = \frac{Q}{E} \text{ [val} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

în care E este masa echivalentă. Echivalentul unei specii chimice se calculează în raport cu tipul de reacție la care urmează să participe. În scopuri practice normalitatea se exprimă uneori în milicchivalenți-gram (milivali) la 1 cm^3 de soluție.

Concentrația molală (*molalitatea*) reprezintă numărul de moli dintr-o substanță dizolvată într-un kilogram de solvent. Concentrația molală (M) se exprimă prin:

$$M = \frac{Q}{\mathbf{M}} \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

Concentrația molală nu depinde de temperatură și presiune.

Concentrația exprimată prin titrul soluției reprezintă numărul de grame dintr-o substanță dizolvată într-un cm^3 de soluție. Titrul (T) se poate exprima prin:

$$T = \frac{Q}{1000} = \frac{n \cdot E}{1000} = \frac{m \cdot \mathbf{M}}{1000}$$

în care, Q este masa în grame dintr-o substanță dizolvată într-un cm^3 de soluție; n — normalitatea; m — molaritatea; E — masa echivalentă, iar **M** — masa moleculară. Acest mod de exprimare a concentrației este folosit în analiza volumetrică.

Concentrația exprimată în fracții molare reprezintă raportul dintre numărul de moli al unui component și numărul total de moli din soluție. Suma fracțiilor molare ale tuturor componenților unei soluții este egală cu 1.

Concentrația procentuală reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată în 100 grame de soluție. Concentrația procentuală se utilizează în industrie și pentru soluțiile auxiliare în metodele de analiză și se notează cu C.

CONCENTRAȚIE CRITICĂ MICELARĂ, concentrația minimă de molecule amfifile la care începe formarea micelelor de asociație directe. Odată cu începerea formării micelelor de asociație, proprietățile fizice ale sistemului de molecule amfifile-apă se modifică brusc, astfel că **c.c.m.** poate fi determinată din variația acestora cu concentrația. În figura 1 se prezintă modul de variație a cîtorva proprietăți fizice cu concentrația moleculelor amfifile.

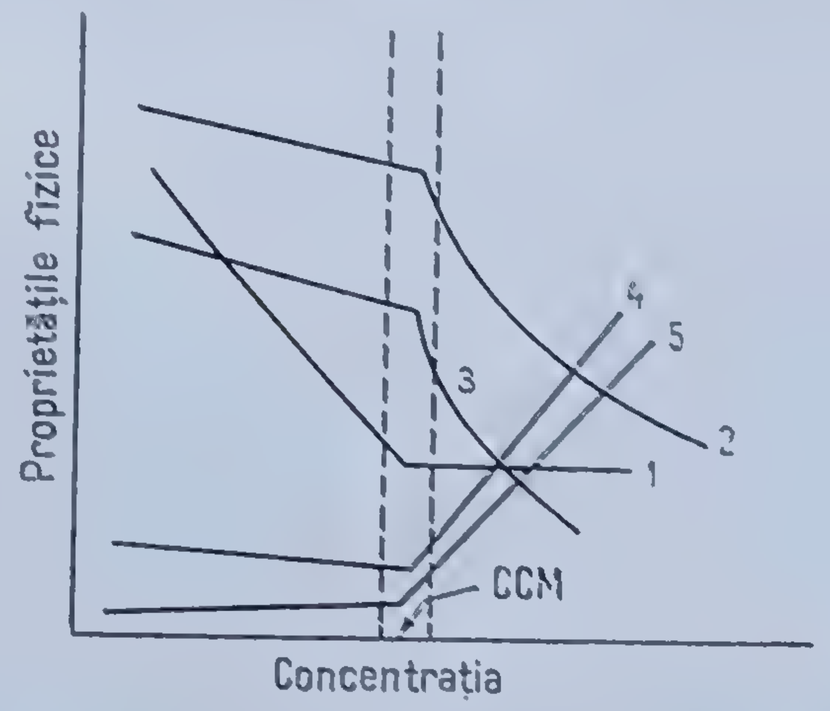


Fig. 1. Modificarea proprietăților fizice în sistemul molecule amfifile — apă la formarea micelelor de asociație directe: *1* — tensiunea superficială; *2* — coeficientul osmotic; *3* — conductivitatea electrică; *4* — difuzia luminii; *5* — capacitatea de solubilizare.

Capacitatea de micelizare a compușilor amfifilici exprimată prin **c.c.m.** este funcție de numărul m al atomilor de carbon din catena alchilică, conform relației:

$$\lg \text{c.c.m.} = A - Bm \qquad (1)$$

unde A și B sînt constante, pentru o serie omoloagă dată. În cazul compușilor amfifilici ionici, **c.c.m.** este determinată și de natura grupei ionice și de tăria ionică a soluției și se exprimă prin relația:

$$\ln \text{c.c.m.} = -\frac{mw}{kT} - K_2 \ln C_i + K_1 \qquad (2)$$

unde w este energia de coeziune a unei grupe metilenice la trecerea din mediul apos în unul hidrocarbonat; K_2 — panta de variație a **c.c.m.** cu concentrația contraionilor din soluție; C_i — concentrația contraionilor din soluție și K_1 — o constantă. În cazul moleculelor amfifile neionice, termenul al doilea din membrul drept al ecuației (2) lipsește. Capacitatea de micelizare a compușilor amfifilici mai este determinată de prezența unor grupe polare pe catena alchilică, de prezența unor nuclee aromatice, legături duble etc. Efectul acestor elemente poate fi exprimat prin numărul efectiv de grupe metilenice, cînd relația (1) devine: $\lg \text{c.c.m.} = A - Bm_{ef}$. **C.c.m.** este modificată de tăria ionică a soluției, a cărui efect se exprimă cu relația (2), unde C_i = **c.c.m.** + concentrația contraionilor. De asemenea, **c.c.m.** este modificată prin adaus de molecule care modifică structura apei.

Bibl.: Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi Tamamushi și Isemura, T., *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New

în utilizare. Alte produse care se comercializează sub formă de **e.e.** sînt unele produse auxiliare pentru industriile de: fibre, textile, pielărie, hîrtie, construcții de mașini, prelucrarea țițeiului. În aceste cazuri **e.e.** conțin mai multe tipuri de substanțe tensioactive cu funcții diferite (udare, spălare, emulsionare, emoliere, antistatizare, dispersare, anticorozivne, lubrifiere, dezinfecție), unul sau mai multe tipuri de uleiuri, unul sau mai multe tipuri de produse organice (solvenți, hidrotropi, complexanți ș.a.), alese după domeniul specific de utilizare. V. și *Emulsii*.

Bibl.: Lissant, K., J., *Emulsion and Emulsion Technology*, part I, Marcel Dekker Inc., New York, 1974; Draft International Standard ISO/DIS 862, *Surface active Agents — Vocabulary*, International Organization for Standardization, 1983.

CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR, cantitatea dintr-o substanță dizolvată, conținută într-o anumită cantitate de soluție sau de solvent. Concentrația soluțiilor se poate exprima în mai multe feluri:

Concentrația molară (*molaritatea*) reprezintă numărul de moli dintr-o substanță dizolvată într-un decimetru cub de soluție. Concentrația molară (m) se exprimă prin:

$$m = \frac{Q}{\mathbf{M}} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)},$$

în care Q reprezintă masa de substanță dizolvată într-un dm^3 de soluție, iar **M** — masa moleculară a acestei substanțe. Soluțiile diferitelor specii chimice avînd concentrații molare egale, la volume egale, conțin același număr de molecule de substanță dizolvată. Pe baza acestei proprietăți, concentrațiile molare sînt utilizate foarte mult în chimia analitică cantitativă (v. *Analiza volumetrică*).

Concentrația normală sau valară (*normalitatea*) reprezintă numărul de echivalenți-gram (vali) dintr-o substanță dizolvată într-un dm^3 de soluție. Concentrația normală (n) se exprimă prin:

$$n = \frac{Q}{E} \text{ [val} \cdot \text{dm}^{-3}\text{]}$$

în care E este masa echivalentă. Echivalentul unei specii chimice se calculează în raport cu tipul de reacție la care urmează să participe. În scopuri practice normalitatea se exprimă uneori în miliechivalenți-gram (milivali) la 1 cm^3 de soluție.

Concentrația molală (*molalitatea*) reprezintă numărul de moli dintr-o substanță dizolvată într-un kilogram de solvent. Concentrația molală (M) se exprimă prin:

$$M = \frac{Q}{\mathbf{M}} \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

Concentrația molală nu depinde de temperatură și presiune.

Concentrația exprimată prin titrul soluției reprezintă numărul de grame dintr-o substanță dizolvată într-un cm^3 de soluție. Titrul (T) se poate exprima prin:

$$T = \frac{Q}{1000} = \frac{n \cdot E}{1000} = \frac{m \cdot \mathbf{M}}{1000}$$

în care, Q este masa în grame dintr-o substanță dizolvată într-un cm^3 de soluție; n — normalitatea; m — molaritatea; E — masa echivalentă, iar **M** — masa moleculară. Acest mod de exprimare a concentrației este folosit în analiza volumetrică.

Concentrația exprimată în fracții molare reprezintă raportul dintre numărul de moli al unui component și numărul total de moli din soluție. Suma fracțiilor molare ale tuturor componenților unei soluții este egală cu 1.

Concentrația procentuală reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată în 100 grame de soluție. Concentrația procentuală se utilizează în industrie și pentru soluțiile auxiliare în metodele de analiză și se notează cu C.

CONCENTRAȚIE CRITICĂ MICELARĂ, concentrația minimă de molecule amfifile la care începe formarea micelelor de asociație directe. Odată cu începerea formării micelelor de asociație, proprietățile fizice ale sistemului de molecule amfifile-apă se modifică brusc, astfel că **c.c.m.** poate fi determinată din variația acestora cu concentrația. În figura 1 se prezintă modul de variație a cîtorva proprietăți fizice cu concentrația moleculelor amfifile.

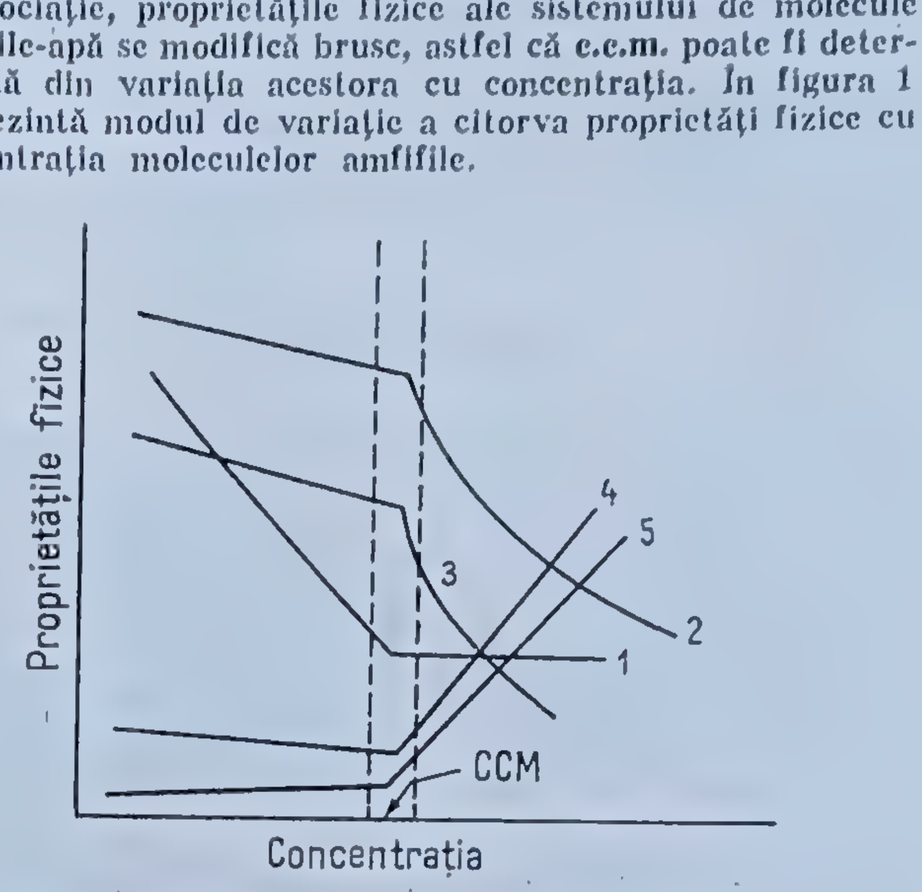


Fig. 1. Modificarea proprietăților fizice în sistemul molecule amfifile — apă la formarea micelelor de asociație directe: *1* — tensiunea superficială; *2* — coeficientul osmotic; *3* — conductivitatea electrică; *4* — difuzia luminii; *5* — capacitatea de solubilizare.

Capacitatea de micelizare a compușilor amfifilici exprimată prin **c.c.m.** este funcție de numărul m al atomilor de carbon din catena alchilică, conform relației:

$$\lg \text{c.c.m.} = A - Bm \qquad (1)$$

unde A și B sînt constante, pentru o serie omoloagă dată. În cazul compușilor amfifilici ionici, **c.c.m.** este determinată și de natura grupei ionice și de tăria ionică a soluției și se exprimă prin relația:

$$\ln \text{c.c.m.} = -\frac{mw}{kT} - K_g \ln C_i + K_1 \qquad (2)$$

unde w este energia de coeziune a unei grupe metilenice la trecerea din mediul apos în unul hidrocarbonat; K_g — panta de variație a **c.c.m.** cu concentrația contraionilor din soluție; C_i — concentrația contraionilor din soluție și K_1 — o constantă. În cazul moleculelor amfifile neionice, termenul al doilea din membrul drept al ecuației (2) lipsește. Capacitatea de micelizare a compușilor amfifilici mai este determinată de prezența unor grupe polare pe catena alchilică, de prezența unor nuclee aromatice, legături duble etc. Efectul acestor elemente poate fi exprimat prin numărul efectiv de grupe metilenice, cînd relația (1) devine: $\lg \text{c.c.m.} = A - Bm_{ef}$. **C.c.m.** este modificată de tăria ionică a soluției, a cărui efect se exprimă cu relația (2), unde C_i = **c.c.m.** + concentrația contraionilor. De asemenea, **c.c.m.** este modificată prin adaus de molecule care modifică structura apei.

Bibl.: Shinoda, K., Nakagawa, T., Ban-Ichi Tamamusi și Isemura, T., *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New

York, 1963 ; Schick, M. J., *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker Inc., New York, 1967 ; Anastasiu, S., Jelescu Eugenia, *Detergenți și alți agenți de suprafață*, Ed. Tehnică, București, 1968.

CONCENTRAȚIE RADIOACTIVĂ, raportul dintre activitatea (radioactivitatea) unui radionuclid și volumul soluției în care acesta este dizolvat. **C.r.** se exprimă în unități de măsură ale activității radioactive (radioactivității) raportate la unitatea de volum a soluției respective, de exemplu MBq/ml sau mCi/ml, ori subunități ale Ci sau în kBq/ml. Se numește activitatea (radioactivitatea) unui radionuclid (surse radioactive) numărul de dezintegrări ale atomilor radionuclidului respectiv (ale sursei) ce au loc în unitatea de timp și se notează cu litera A. Matematic, aceasta se exprimă prin relația :

$$A = \lambda N = \frac{\Delta N}{\Delta t} = 0{,}693\,\frac{N}{T_{1/2}}$$

în care : λ este constanta radioactivă ; N — numărul de atomi ai radionuclidului respectiv rămași nedezintegrați după un timp t din numărul total inițial N_0 al acelorași atomi, $N = N_0 e^{-\lambda t}$; $T_{1/2}$ este timpul (perioada) de înjumătățire, adică timpul în care activitatea unei surse radioactive (radionuclid) ajunge la jumătate din valoarea ei inițială, la un moment dat. Unitatea de măsură a activității unui radionuclid este numită actualmente Becquerel, în sistemul SI (inițial a fost Curie) și se notează cu Bq, fiind egală cu o dezintegrare pe secundă, pe cînd un Curie este egal cu $3{,}7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări/s, adică cu $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq.

Termenul complimentar al **c.r.** este *activitatea specifică*, care reprezintă raportul dintre activitatea (radioactivitatea) și masa elementului chimic, al cărui izotop este radionuclidul în cauză : A/g.

CONDENSARE, transformare de fază de ordinul I constînd în trecerea unei substanțe din fază de gaz (vapori) în stare lichidă. Transformarea este însoțită de o variație bruscă a pantei curbei care reprezintă entalpia liberă a sistemului în funcție de temperatură sau presiune. Mărimile care depind de derivata întîi a entalpiei libere (entropia, volumul, capacitatea calorică) prezintă, la condensare, un salt brusc. Condensarea este realizabilă pe domeniul parametrilor de stare pe care faza lichidă este termodinamic posibilă (temperaturi și presiuni inferioare punctului critic) (v. *Transformare de fază*). **C.** poate avea loc în întreaga masă de vapori (de exemplu, prin variația bruscă a volumului sistemului) sau la contactul vaporilor cu o suprafață rece (avînd o temperatură inferioară temperaturii de saturație a substanței la presiunea sistemului). În primul caz este necesară realizarea unei subrăciri a valorilor. Experimental au fost realizate valori mari ale subrăcirii, înainte ca să se producă apariția primelor picături de lichid. **C.** se produce în acest caz pe nuclee (germeni) de **c.**, care pot fi particule solide sau lichide reci, particule elementare încărcate electric. De exemplu, camera Wilson, folosită în fizica nucleară, funcționează pe principiul **c.** pe ioni gazoși. Situația practică cea mai frecventă este **c.** la contactul cu o suprafață rece. O mare parte dintre instalațiile chimice industriale, precum și din alte domenii (metalurgie, energetică), includ **c.** între fazele procesului tehnologic. Coloanele de distilare și rectificare, de exemplu, sînt în mod obișnuit prevăzute cu un condensator de vîrf, pentru **c.** fazei ușoare separate. La contactul cu suprafața rece condensează vaporii saturanți și supraîncălziți (aceștia din urmă răcindu-se mai întîi pînă la temperatura de saturare). Din punct de vedere fizic, **c.** constă în deplasarea vaporilor spre peretele rece (etapă a procesului studiată cu mijloacele dinamicii fluidelor) și cedarea căldurii de condensare (v. *Vaporizare*) concomitent cu transformarea de fază (etapă de transfer termic a procesului). Au fost identificate două modalități de realizare a **c.** și de constituire a fazei lichide : **c.** în film (un film de lichid continuu acoperă suprafața de **c.**) și **c.** în picături.

C. *în film.*

Se produce atunci cînd faza lichidă formată (condensatul) udă suprafața solidă de **c.**, adică atunci cînd unghiul 0 format la contactul dintre suprafețele lichidului și solidului (ambele aceste faze fiind în contact cu o a treia, vaporii încă necondensați) este inferior lui 90°. Pentru cazul simplificat, în care se neglijează forțele gravitaționale sau cele născute de mișcarea mediilor în contact, reținîndu-se pentru analiză numai forțele de tensiune superficială, condiția de aderență este :

$$\sigma_{\text{solid-gaz}} > \sigma_{\text{solid-lichid}} \qquad (1)$$

caz în care **c.** se produce în film. Este cazul practic cel mai întîlnit.

Teoria **c.** *în film.* Fie o suprafață solidă plană, netedă, suficient de extinsă în ambele dimensiuni pentru a neglija efectele marginale, în contact cu vaporii unei substanțe pure. Etapele **c.** sînt : 1) mișcarea difuzională a vaporilor spre peretele rece ; dacă vaporii sînt amestecați cu gaze necondensabile, această etapă poate fi determinantă pentru cinetica procesului ; 2) **c.** propriu-zisă ; nu toți vaporii ajunși la suprafața rece condensează și formează filmul de lichid. O mare parte revin în masa de vapori încă necondensați. Aceasta dă **c.** un caracter dinamic ; 3) transferul căldurii de **c.**, prin filmul de lichid către suprafața solidă. Rezistențele la transferul termic sînt constituite pe de o parte de filmul de lichid aderent la perete, R_1, pe de altă parte de rezistența la transformarea de fază, R_2 :

$$R = R_1 + R_2 \qquad (2)$$

Rezistența R_2 este localizată la suprafața exterioară a filmului lichid (interfața lichid-vapori) și se datorește unui salt de temperatură existent aici. Conform caracterului dinamic menționat, **c.** este rezultatul unui dezechilibru între numărul de molecule incidente suprafeței solide și cele care se reîntorc în faza de vapori. Energia moleculelor reflectate, necondensate, este, în general, inferioară celor incidente. Între energia moleculelor și temperatură, teoria molecular-cinetică a materiei face o legătură directă. Apare o zonă alcătuită din două straturi de molecule de energii și deci de temperaturi diferite. Grosimea straturilor este de ordinul de mărime al drumului liber mijlociu. Această zonă se numește strat Knudsen și temperatura sa diferă, în medie, de temperatura suprafeței lichidului. Cu cît proporția de molecule reflectate este mai mare, saltul termic din stratul Knudsen este mai important. Se definește coeficientul de condensare, k, raportul între numărul de molecule capturate de filmul de lichid (condensate) și numărul total de molecule incidente. Un flux net al acestor molecule a putut fi calculat pe considerente ale teoriei molecular-cinetice (ecuația Hertz-Knudsen) :

$$j = \frac{k}{\sqrt{2\pi R}}\left(\frac{p_v}{\sqrt{T_v}} - \frac{p_s}{\sqrt{T_s}}\right) \qquad (3)$$

Modele fizice mai complexe au dus la o relație similară, cu substituirea lui k cu raportul $k/(1 - 0{,}4\,k)$. Cu ajutorul acestor mărimi poate fi evaluată rezistența R_2 din relația (2), considerînd că prin interfață se schimbă numai căldura care însoțește tranziția de fază :

$$R_2 = \frac{T_v - T_p}{j\gamma} \qquad (4)$$

Din fig. 1 rezultă că la valori mici ale lui k și la presiuni scăzute, saltul termic la suprafața condensatului poate fi considerabil. În aceste condiții rezistența R_2 poate deveni preponderentă. Măsurători experimentale pentru apă au arătat însă că acestea sînt situații limită și că, în general,

în practică, rezistența la transferul termic este în principal datorată valorii comparativ mult mai mari a lui R_1. Valoarea saltului termic la interfața lichid-vapori poate fi neglijată pentru c. apei. Din lipsa unor studii experimentale, în același mod se abordează și c. vaporilor altor substanțe. Se menționează similitudinea dintre fenomenul descris și transferul termic prin convecție în gaze rarefiate (v. *Convecție termică*). Rezistența filmului de condensat, R_1, depinde de regimul de curgere a filmului, problema de transfer termic fiind astfel cuplată cu una de hidrodinamică. Se consideră, în mod simplificat, că filmul schimbă căldură numai prin mecanism conductiv. Valoarea criteriului Reynolds, definit de:

$$\mathrm{Re} = \frac{\overline{w}\delta_l\rho_l}{\eta_l} \qquad (5)$$

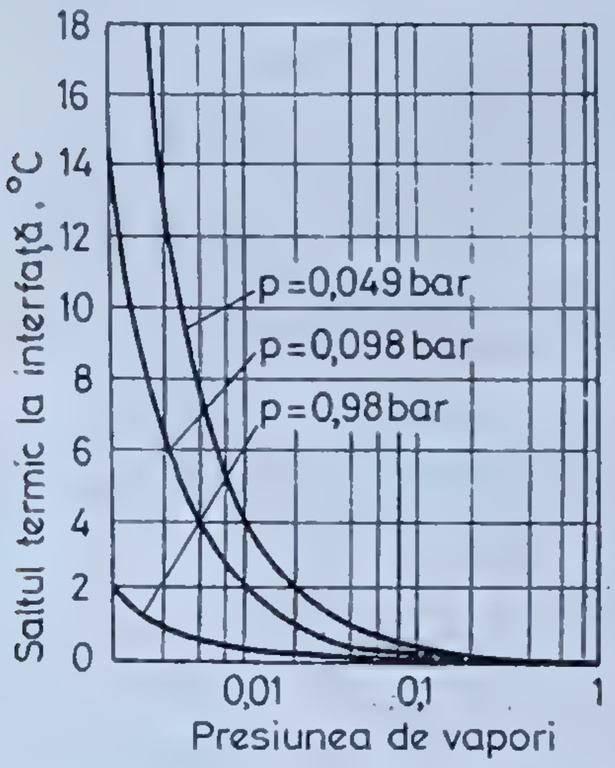


Fig. 1. Saltul termic la interfața lichid-vapori în cazul condensării aburului.

pentru tranziția între curgerea laminară și turbulentă a filmului este situată de diferiți autori în intervalul (60,500). Se consideră valori mai probabile Re = 300—400. Chiar și în structura filmului laminar pot apărea perturbații care îi conferă acestuia o structură ondulată (fig. 2). Fenomenul este cauzat de mici deformații accidentale ale filmului, care provoacă reacțiunea forțelor de tensiune superficială ce tind să restabilească echilibrul. Sub acțiunea lor, particulele de fluid revin spre pozițiile de echilibru pe care le depășesc însă datorită inerției. Peste aceste fenomene se suprapun forțele gravitaționale. La valori mici ale criteriului lui Re (inferioare lui 5, pentru apă la 15°C), perturbațiile descrise sînt amortizate în procesul curgerii. Peste o valoare critică a lui Re, perturbațiile sînt întreținute, rezultînd structura ondulată a filmului, prezentată în fig. 2.

Modelul matematic al **c.** *în film.* Într-o analiză detaliată a transferului termic la **c.** în film trebuie avute în vedere, pe lîngă căldura latentă, și căldurile sensibile care însoțesc răcirea vaporilor supraîncălziți pînă la punctul de **c.** și subrăcirea lichidului format (temperatura peretelui fiind sub valoarea temperaturii de saturație). Numeric, aportul acestor mărimi este neglijabil în raport cu căldura latentă astfel că în calculele practice se reține numai această ultimă mărime. Hidrodinamica **c.** este influențată de starea de repaus sau de mișcare a vaporilor, față de suprafața rece. În realitate, cazul unor vapori imobili care condensează este exclus căci volumele ocupate de vaporii care condensează sînt de îndată ocupate de noi cantități provenite din masa mare de fază fluidă, luînd astfel naștere o mișcare permanentă. Deși o descriere matematică exactă a **c.**, cu ajutorul ecuațiilor Navier-Stokes și Fourier-Kirchhoff este posibilă, rezolvarea modelului general nu se poate face decît cu simplificări drastice; analiza teoretică este făcută cu ecuațiile stratului limită (v. *Convecție termică*). Pentru o geometrie plană sau cu rază de curbură mult

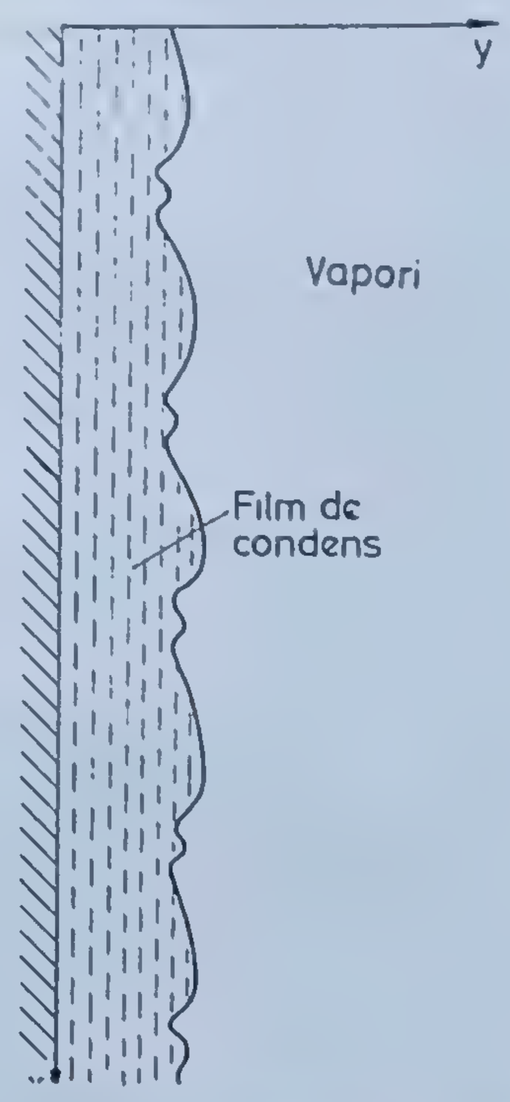


Fig. 2. Curgerea cu suprafață ondulată a filmului de condensat

mai mare decît grosimea filmului de condensat, modelul matematic diferențial al problemei este constituit din: 1) ecuația de continuitate (considerînd fluidele incompresibile):

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} = 0 \qquad (6)$$

2) ecuația de transfer de moment, simplificată pentru geometria din fig. 3

$$\rho\left(w_x\frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y\frac{\partial w_y}{\partial y}\right) = \eta\frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} - (\rho_l - \rho_v)\,g \qquad (7)$$

3) ecuația de bilanț energetic

$$\rho c_p\left(w_x\frac{\partial T}{\partial x} + w_y\frac{\partial T}{\partial y}\right) = \lambda\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \qquad (8)$$

Mărimile ρ, c_p, η, λ fără indice pot privi atît vaporii (ecuațiile descriind în acest caz fenomenele din faza de vapori în apropierea suprafeței), cît și lichidul (obținîndu-se astfel modelul filmului lichid). Condițiile la limită sînt:

$$\begin{aligned} &y = 0 \qquad w_{x,l} = 0 \quad w_{y,l} = 0 \quad T_l = T_s \\ &y \to \infty \qquad w_{x,v} = 0 \qquad\qquad T_v = T_{sat} \end{aligned} \qquad (9)$$

La interfața lichid-vapori trebuie satisfăcute următoarele condiții suplimentare

$$\begin{aligned} &y = \delta_l \quad w_{x,l} = w_{x,v} \quad T_l = T_{sat} \\ &\eta_l\frac{\partial w_{x,l}}{\partial y} = \eta_v\frac{\partial w_{x,v}}{\partial y}\,; \quad \lambda_l\frac{\partial T_l}{\partial y} = \frac{\partial G}{\partial x}\,r \end{aligned} \qquad (10)$$

în care indicii l, v, s se referă la lichid, vapori, respectiv la suprafața solidă, *sat* denotă condiții de saturație, iar G este

fluxul de condensat printr-o secțiune transversală de lungime unitară a stratului de lichid, la cota x (kg/m·s). Rezolvarea problemei astfel prezentate a fost făcută mai întîi de Nusselt, pe baza unor ipoteze simplificatoare.

C. *În film a vaporilor saturanți, uscați, ai substanțelor pure.*

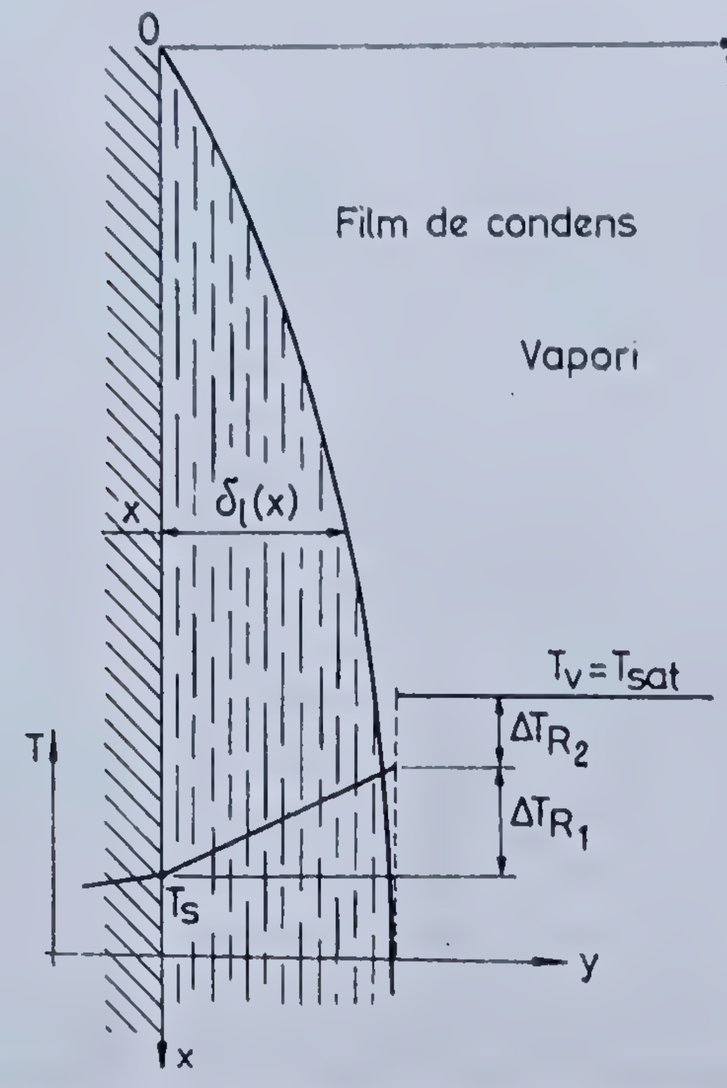


Fig. 3. Condensare în film. Sistem de referință pentru modelul matematic, profil termic calitativ. ΔT_{R1} și ΔT_{R2} sînt diferențele de temperatură datorate rezistențelor R_1 și R_2.

1) *Curgere laminară a filmului pe perete vertical.* Se fac următoarele simplificări:
— forțele de inerție din filmul lichid sînt neglijabile în raport cu cele datorate viscozității și gravitației;
— transportul căldurii se face numai prin conducție și numai pe direcția y;
— nu există frecare la interfața lichid-vapori;
— suprafața exterioară a filmului se găsește la temperatură constantă (la temperatura de saturație);
— proprietățile fluidelor nu variază cu temperatura;
— forțele de tensiune superficială nu acționează;
— c. are loc în condiții depărtate de punctul critic; densitatea vaporilor este mult mai mică decît cea a lichidului;
Cu aceste simplificări modelul matematic al problemei devine:

$$\eta_l \frac{\partial^2 w_{x,l}}{\partial y^2} = -\rho_l g \tag{11}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0, \tag{12}$$

cu condițiile la limită:

$$y = 0, \quad T = T_s, \quad w_{x,l} = 0;$$

$$y = \delta_l, \quad T = T_{sat}, \quad \frac{\partial w_{x,l}}{\partial y} = 0 \tag{13}$$

Prin integrarea modelului se obțin:
— profilul de viteze în filmul de condensat

$$w_{x,l} = -\frac{\rho_l g}{2\eta_l} y^2 + \frac{\rho_l g}{\eta_l} y \tag{14}$$

care conduce la o valoare medie a vitezei pe secțiune de grosime a filmului, la cota x

$$\overline{w_{x,l}} = \frac{\rho_l g}{3\eta_l} \delta_l(x) \tag{15}$$

— masa $G(x)$ de condensat care străbate secțiunea stratului de lățime egală cu unitatea, la cota x:

$$G(x) = \frac{\rho_l^2 g}{3\eta_l} \delta_l^3(x) \tag{16}$$

— grosimea filmului de condensat la cota x:

$$\delta_l(x) = \sqrt[4]{\frac{4\eta_l x (T_v - T_s)}{r\rho_l^2 g^3}} \tag{17}$$

— coeficientul de transfer termic la acest nivel:

$$\alpha(x) = \frac{\lambda_l}{\delta_l(x)} = \sqrt[4]{\frac{r\rho_l^2 g \lambda_l^3}{4\eta_l x (T_v - T_s)}} \tag{18}$$

— valoarea medie a coeficientului de transfer dat de relația (18), pentru un perete vertical de înălțime H:

$$\alpha = 0{,}943 \sqrt[4]{\frac{r g \rho_l^2 \lambda_l^3}{\eta_l H (T_v - T_s)}} = \frac{\alpha_1}{\sqrt[4]{H(T_v - T_s)}} \tag{19}$$

unde s-a notat:

$$\alpha_1 = 0{,}943 \sqrt[4]{\frac{r g \rho_l^2 \lambda_l^3}{\eta_l}} \tag{20}$$

Ecuația (19) a fost stabilită de Nusselt și îi poartă numele. Se constată, analizînd aceste rezultate, că grosimea filmului de condensat se mărește pe direcția de curgere, concomitent cu scăderea coeficientului de transfer termic local (relația (19)). Pentru valori

$$\frac{r}{c_{p,l}(T_v - T_s)} > 5 \quad \text{și} \quad 1 < \text{Pr} < 100$$

există o bună concordanță între valorile calculate și măsurate experimental (Labunțov și Kapița). Există o serie de situații practice în care discrepanțele rezultatelor teoretice, față de cele experimentale, sînt mari, neputînd fi atribuite erorilor de măsură. Se constată valori mult diferite ale coeficienților de transfer pentru vaporii metalici (caracterizați de Pr mic). Ecuațiile prezentate nu țin seama de influența criteriului Prandtl al lichidului. În fig. 4 se prezintă o corelație grafică

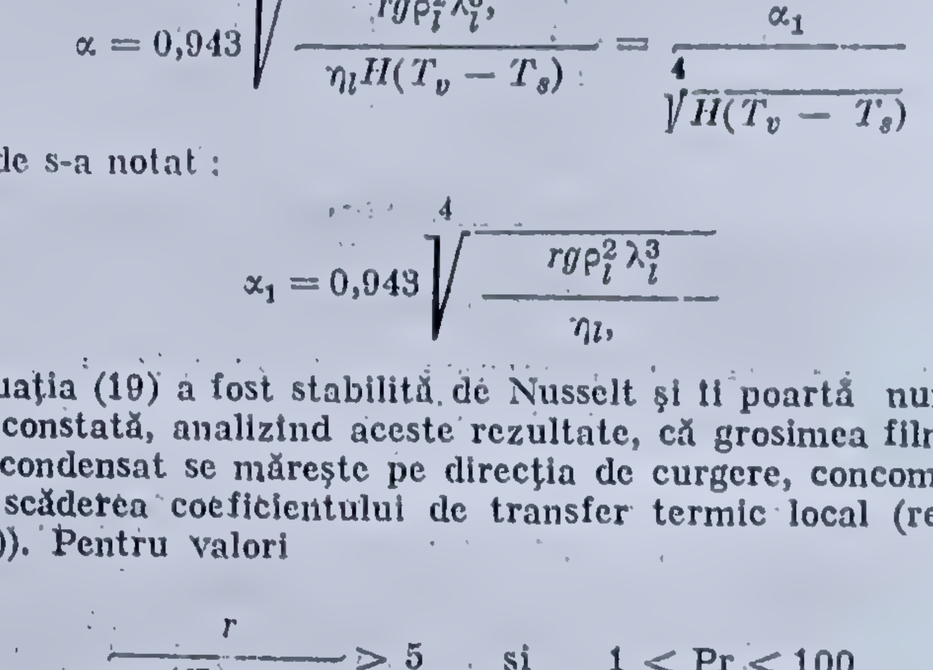


Fig. 4. Variația coeficientului de transfer cu Re și Pr.

între coeficientul de transfer și valoarea criteriului Re la baza peretelui (terminal). O altă sursă de erori este curgerea ondulată a suprafeței filmului, explicată anterior. În acest caz, valorile coeficientului de transfer sînt mai mari ; suprafața mai mare a filmului îmbunătățește transferul termic. Starea suprafeței solide influențează și ea transferul. O suprafață rugoasă reține o cantitate de lichid, creînd un film de grosime cu cca 30 % mai mare și deci coeficienți de transfer mai mici. Prezența în vapori chiar și a unor cantități reduse de gaze necondensabile reduce considerabil transferul termic. În mișcarea lor spre suprafața de c., vaporii antrenează și aceste substanțe care, în timp, se acumulează în vecinătatea filmului de lichid. Se atinge o stare staționară în care presiunea parțială a vaporilor este mai redusă decît în absența gazelor necondensabile. Scade corespunzător și temperatura de saturare, reducîndu-se astfel diferența de temperatură între vapori și perete, forța de acțiune care provoacă transferul termic prin filmul de condensat. O formulă care corelează mai bine rezultatele experimentale a fost propusă de Cutateladze

$$\alpha = 1{,}13 \sqrt[4]{\frac{r\rho_l^2 g\lambda_l^3}{\eta_l H(T_v - T_s)}} \qquad (21)$$

Alte cazuri de **c.** *în film.*

2) *Pentru pereți plani înclinați* la unghiul φ față de planul orizontal :

$$\alpha_\varphi = \alpha \sqrt[4]{\sin \varphi} \qquad (22)$$

unde α este cel dat de ecuația (19) sau (21).

3) *Pentru curgerea turbulentă a filmului de condensat* o corelație empirică este

$$\alpha = 0{,}077\left(\frac{4G}{\eta_l}\right)^{0{,}4}\left(\frac{\lambda_l^3\rho_l^2 g}{\eta_l}\right)^{1/3} \qquad (23)$$

Spre deosebire de regimul laminar, unde coeficientul de transfer scade cu creșterea criteriului Re, în regim turbulent se constată tendința opusă. Explicația este că, în regim turbulent, suprafața filmului de lichid este mai mare, nefiind netedă, iar pe de altă parte transferul termic în filmul turbulent se realizează atît prin conducție, cît și prin convecție.

4) **C.** *pe o țeavă orizontală.* Se propune relația :

$$\alpha_c = \frac{0{,}725\,\alpha_1}{\sqrt[4]{d(T_v - T_s)}} \qquad (24)$$

dedusă de Nusselt considerînd peretele cilindric ca fiind format de mici porțiuni plane, de înclinări cuprinse între 0° și 180°.

5) **C.** *pe un fascicul de țevi.* Coeficientul de transfer scade pe rîndurile inferioare de țevi față de cele superioare deoarece filmul de condensat, cu proprietăți izolante, își mărește grosimea (fig. 5, *a*, *b*). O relație de calcul pentru α_n este :

$$\alpha_n = \frac{\alpha_c}{\sqrt[4]{n}} \qquad (25)$$

n fiind numărul țevilor situate pe aceeași verticală. O așezare ca aceea din fig. 5, *c* este mai favorabilă c. deoarece filmul de condensat cade aproximativ tangențial. Țeava este în principal acoperită de filmul format chiar pe ea. Direcția de acces a vaporilor la suprafața de c. contribuie și ea la creșterea lui α_n. Din diagrama 6 se poate calcula grafic α_n cunoscînd α_c din relația (24) și așezarea geometrică a țevilor.

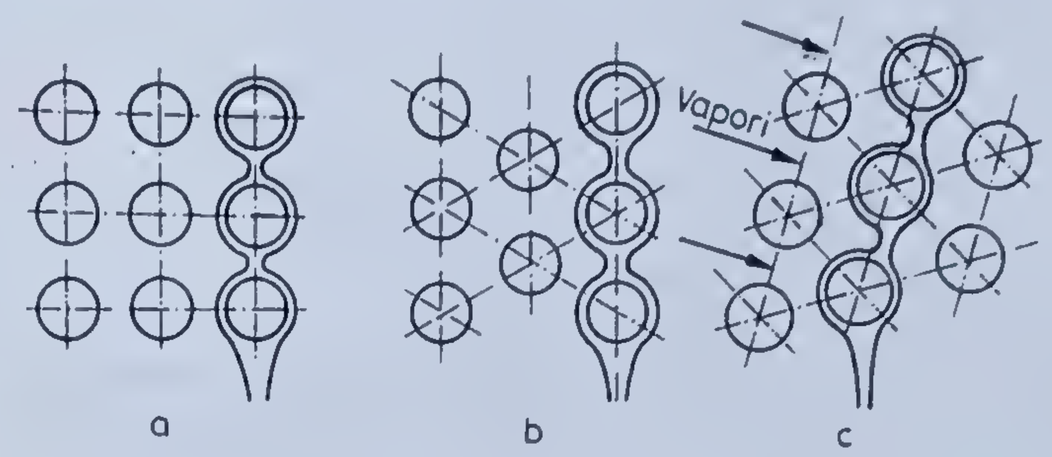


Fig. 5. Dispunerea țevilor în condensatoare tubulare : *a* — dispunere nedecalată ; *b* — dispunere decalată ; *c* — dispunere după Ginabert.

C. *în picături.*

Valori mai mari măsurate experimental pentru coeficienții de transfer termic au fost explicate prima dată de Schmidt, Schurg și Sellschopp (1930) ca datorîndu-se unui mecanism esențial diferit de c., c. în picături. Condiția de c. în picături este ca sensul inegalității (1) să se schimbe. Prin acest mecanism de c., o mare parte a suprafeței rămîne liberă (neocupată de lichid), transferul termic interfazic îmbunătățindu-se. Vaporii de mercur, de exemplu, condensează astfel. Etapele c., descrise anterior pentru c. în film, sînt aceleași. Se modifică numai mecanismul de constituire a fazei lichide. Datorită creșterii considerabile a coeficienților de transfer (de cca 8 ori față de c. în film), au fost puse la punct tehnici de provocare a apariției picăturilor. În general, vaporii puri condensează în film pe suprafețe curate. Chiar dacă aceste suprafețe sînt ruginite, c. este tot în film. Prezența pe pereții de c. a unor substanțe ca acizii grași sau mercaptanii (îndeosebi pentru utilaje din cupru, bronz, alame), provoacă c. în picături. În timp însă, vaporii și condensatul curăță suprafețele de aceste substanțe. O c. permanentă în picături se realizează prin acoperirea suprafețelor cu lacuri speciale (liofobe) sau adăugarea în vapori a unor mici cantități de substanțe liofobe (hidrofobe în cazul c. vaporilor de apă). Deoarece valorile coeficienților de transfer ale vaporilor care condensează sînt mari (tabelul 1), mărirea în continuare a acestor parametri, prin provocarea c. în picături are sens numai în măsura în care transferul termic este limitat de c. Valori mai reduse ale coeficienților de transfer de partea cealaltă a suprafeței

Tabelul 4

Valori tipice pentru coeficienții parțiali de transfer termic ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)

Substanța care condensează	Coeficient de transfer
Abur	12 000
Amoniac	4 000
Fracție $C_1 - C_3$	2 000
Fracție $C_4 - C_6$	1 700
Benzine	1 400
Solvenți organici	1 700

de c. împiedică creşterea semnificativă a coeficienţilor totali de transfer oricît de ridicat ar fi α la c.

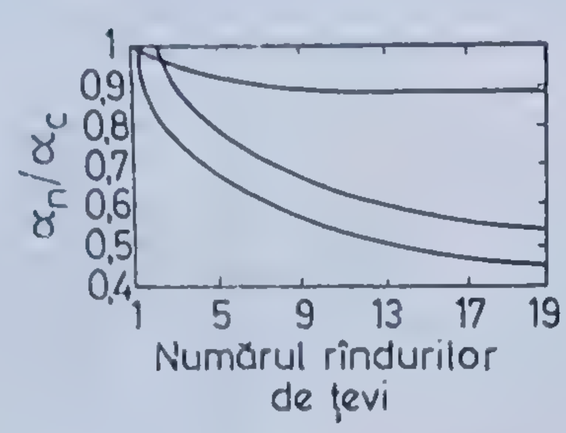


Fig. 6. Coeficientul de transfer pentru condensare, pe diferite rînduri de ţevi.

C. *prin contact direct între fluide.* Fenomenul constă în transfer de masă, moment şi energie între vapori calzi şi o fază lichidă rece, aduse în contact direct. Etapa lentă a fenomenului, cea care îi determină viteza globală, este de obicei transferul de masă (difuziune între faze).

Condensatoare.

Utilajele de realizare practică a c. sînt, de regulă, schimbătoare de căldură (v. *Schimbător de căldură*). Calculul lor este de multe ori complicat de faptul că substanţele care condensează sînt amestecuri de vapori şi substanţe necondensabile. *Condensatoarele pentru vapori puri.* Coeficienţii de transfer se evaluează cu una din relaţiile prezentate. Se menţionează că literatura conţine şi relaţii ce se pot aplica într-un caz specific (c. vaporilor de apă, a vaporilor substanţelor organice etc.). În calculul bilanţului termic se reţine, de obicei, numai căldura latentă cedată de vapori şi se neglijează răcirea lor (în cazul în care sînt introduşi în condensator supraîncălziţi) sau a lichidului. Ca urmare, diferenţa de temperatură între fluidele care schimbă căldură în aparat nu depinde de sensul în care circulă aceste fluide (echicurent sau contracurent). *Condensatoarele pentru amestecuri de vapori.* Temperaturile de saturare diferite ale substanţelor din amestec fac ca acestea să condenseze diferenţiat, ceea ce modifică continuu compoziţia vaporilor şi a lichidului. Calculul constă dintr-o predimensionare şi o alegere a aparatului pe baza unui coeficient global de transfer termic, sugerat de cazuri practice similare, urmată de verificarea aparatului. Calculele de tipul încercare-eroare se pot conduce pe calculatoare electronice. Dacă suprafaţa calculată depăşeşte valoarea propusă prin predimensionare sau nu lasă o margine de siguranţă de 10—20 %, calculele sînt reluate pentru alt aparat.

Condensatoarele pentru amestecuri de vapori şi gaze necondensabile se calculează atît pentru transferul de căldură, cît şi de masă (există un transport difuzional în faza de gaz).

Condensatoarele de amestec (directe) sînt cele care realizează c. vaporilor prin contact direct cu un lichid rece. Sînt folosite, de exemplu, pentru c. vaporilor de apă în unele procese tehnologice. Debitul de lichid necesar rezultă dintr-un bilanţ termic, considerînd că acesta se încălzeşte pînă la o temperatură dată, inferioară temperaturii de fierbere. Creşterea temperaturii fazei lichide nu trebuie să depăşească cca 50°C. Rapoartele uzuale între cantităţile gravimetrice de lichid şi vapori sînt de cca 20—60, ceea ce sugerează consumuri ridicate de apă de răcire.

Debitul de gaze necondensabile care trebuie evacuat din condensatoare nu poate fi, în general, evaluat exact. Aceste gaze provin din: aerul dizolvat în apa de răcire, eliminat din lichid prin încălzire în condensatoarele de amestec; aerul dizolvat în lichidul care a produs vaporii; neetanşeităţile instalaţiei; din unele reacţii chimice (hidrogen, metan etc). Eliminarea acestor gaze se face sub acţiunea presiunii din condensator (dacă aceasta este mai mare decît presiunea atmosferică) prin conducte de aerisire permanent deschise sau comandate de un ventil. Dacă condensatoarele lucrează la presiuni subatmosferice, gazele sînt eliminate cu pompe de vid.

Tipuri de condensatoare (o clasificare sumară este redată în tabelul 2):

Tabelul 2

Clasificarea condensatoarelor

Nr. crt.	Criteriul de clasificare	Categorii de condensatoare
1	Modul de transmitere a căldurii	— De suprafaţă (indirecte) — De amestec (directe)
2	Modul de evacuare a condensatului şi a gazelor necondensabile	— Umede (ambele fluide evacuate de aceeaşi pompă) — Uscate (gazele sînt evacuate de o pompă de vid, condensatul evacuat separat, în amestec, eventual, cu apa de răcire)
3	Circulaţia vaporilor şi a apei de răcire	— în curent paralel — în contracurent
4	Modul de evacuare a condensatului	— Barometrice (evacuare printr-o coloană barometrică) — La nivel inferior (evacuare cu o pompă)

1) *Condensatoarele de suprafaţă, tubulare* sînt schimbătoare tubulare de căldură în care vaporii circulă în spaţiul intertubular;

2) *Condensatoarele de suprafaţă cu injectoare* sînt folosite atunci cînd vaporii au presiunea prea mică şi diferenţele de temperatură dintre vapori şi fluidul de răcire, reduse. Mărirea eficienţei aparatului se face prin ridicarea presiunii vaporilor înainte de admisia în condensator, cu ajutorul unor injectoare;

3) *Condensatoarele de suprafaţă spirale* sînt schimbătoare de căldură alcătuite din două spaţii delimitate de două suprafeţe metalice răsucite în spirală pentru a obţine un gabarit mai redus (fig. 7). Cele două spaţii spirale servesc la: a) trecerea

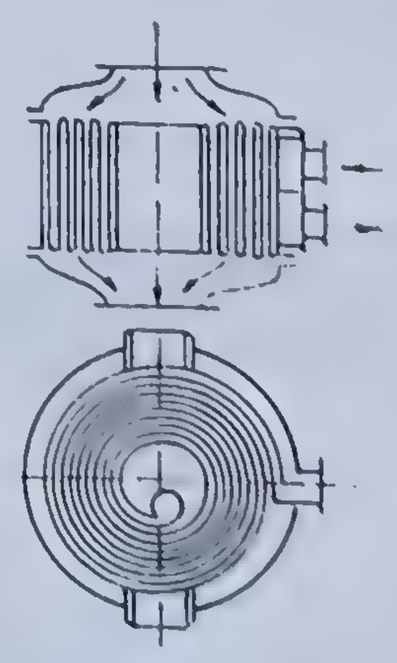


Fig. 7. Condensator de suprafaţă, spiral.

vaporilor şi condensatului, în direcţie axială şi b) trecerea apei (fluidului) de răcire. Spaţiul acesta este astfel divizat încît fluidul de răcire îl parcurge, pe jumătate din înălţime de la periferie spre centru, apoi, pe cealaltă jumătate de înălţime, de la centru spre periferie. Avantajele folosirii condensatoarelor spirale constau în vitezele mari ale fluidului de răcire (deci coeficienţi de transfer ridicaţi pentru acest spaţiu, fapt favorabil cu atît mai mult cu cît valorile acestor coeficienţi limitează transferul termic) şi gabaritul redus, iar dezavantajele în dificultăţile de etanşare a extremităţilor spiralelor şi de curăţire a spaţiilor schimbătorului (tabel 3).

4) *Condensatoarele de amestec.* Un contact cît mai bun între faze se realizează prin umplerea aparatului cu diferite materiale sau prin dispunerea de şicane, talere, discuri, poliţe perforate etc. Un schimbător de căldură cu contact direct este prezentat în fig. 8.

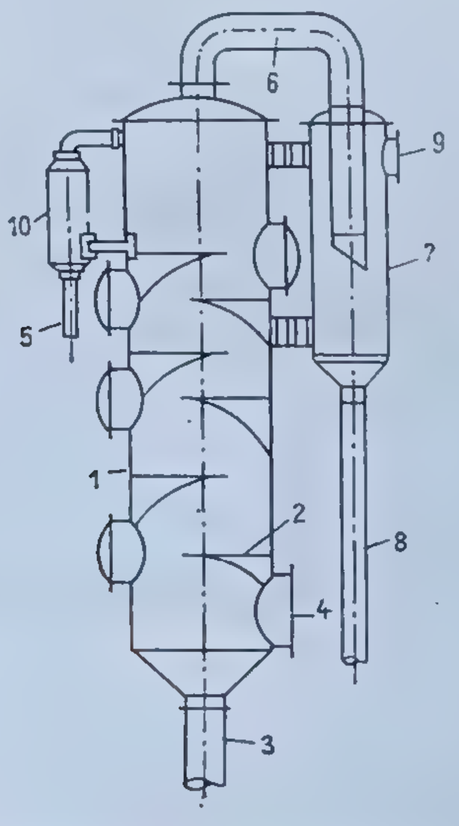


Fig. 8. Condensator barometric cu şicane, de amestec: *1* — manta; *2* — şicane; *3* — coloana barometrică; *4* — intrare vapori; *5* — intrare apă de răcire; *6* — conductă pentru gaze necondensabile; *7* — separator de picături; *8* — coloană barometrică; *9* — racord conectare la vid; *10* — distribuitor apă de răcire.

5) *Condensatoarele barometrice.* În aceste aparate, lichidul este evacuat printr-o conductă verticală în permanenţă plină cu lichid şi suficient de înaltă pentru a echilibra presiunea atmosferică. Înălţimea coloanei de lichid, care determină şi înălţimea de montaj a condensatorului, se evaluează cu relaţia:

$$z = \frac{p_2 - p_1}{\rho_l g} + \left(\frac{0{,}3}{d} + 0{,}5\right)\frac{w_1^2}{2g} \qquad (26)$$

Notaţiile sînt date în fig. 9; d este diametrul coloanei, iar ρ densitatea lichidului. Lungimea dedusă se majorează cu 0,5 m pentru a evita înecarea condensatorului la creşterea presiunii atmosferice, şi cu încă 0,5 m (lungimea segmentului scufundat în rezervorul inferior).

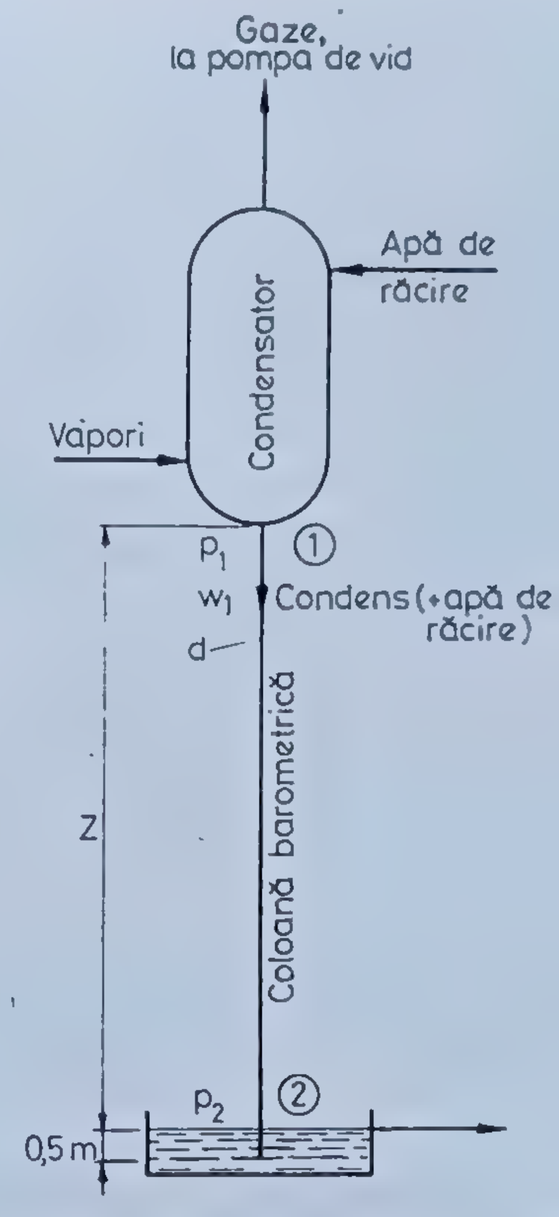


Fig. 9. Principiul condensatoarelor barometrice.

Notaţii:

R — constanta gazelor (în relaţia (3))
p — presiune, Pa
T — temperatură, K
r — căldura latentă de c., J kg^{-1}
w — viteză, m s^{-1}
x, y — coordonate
g — acceleraţia gravitaţională, m s^{-2}
c_p — căldură specifică, J kg^{-1}K^{-1}
d — diametru, m
Z — înălţimea coloanei de lichid, m
δ_1 — grosimea filmului, m
ρ — densitate, kg m^{-3}
η — viscozitate, Pa s
σ — tensiune superficială, N m^{-1}
λ — conductivitate termică, W m^{-1}K^{-1}
α — coeficient de transfer termic, W m^{-2}K^{-1}

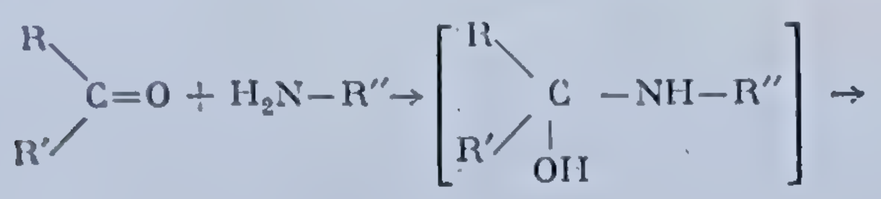
Tabelul 3

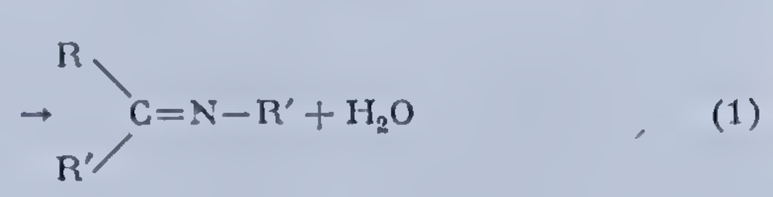
Caracteristici ale unor condensatoare spirale

Aria de transfer m²	Diametrul utilajului pentru diferite debite de apă			Înălţimea utilajului în funcţie de diferite debite de apă		
	10 m³/h	20 m³/h	40 m³/h	10 m³/h	20 m³/h	40 m³/h
10	615 mm	585 mm	505 mm	550 mm	820 mm	1170 mm
30	916 mm	850 mm	800 mm	550 mm	820 mm	1170 mm
50		1040 mm	990 mm		820 mm	1170 mm
60			1200 mm			1170 mm

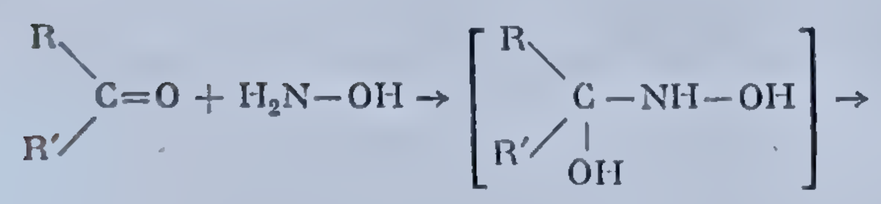
Bibl.: Bratu, Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1970; Isachenko, V. P., Osipova, V. A. și Sukomel, A. S., *Heat Transfer*, MIR, Moskva, 1977.

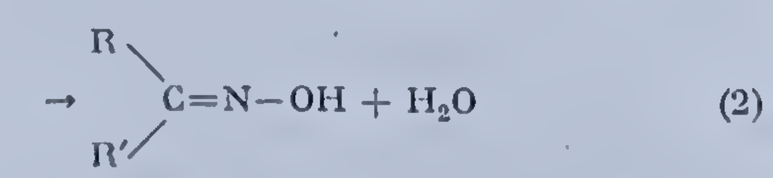
CONDENSARE, REACȚII DE ~, (într-un sens mai larg), reacții de unire dintre doi reactanți, prin care se formează o nouă legătură, și care decurg prin eliminarea unei molecule simple (apă, alcool, amoniac etc.). În definiția aceasta sînt incluse și multe reacții care numai ocazional sînt denumite c., cum ar fi reacțiile de formare a derivaților funcționali ai funcțiunilor organice, de exemplu reacțiile de eterificare, esterificare etc. Într-un sens mai restrîns, prin c. se înțelege o reacție de adiție la o legătură multiplă, cel mai frecvent la o grupă carbonil din aldehide, cetone și derivați carboxilici, urmată uneori de eliminarea unei molecule simple. Dacă reacția implică o simplă adiție, reactanții se unesc între ei printr-o legătură σ, în caz că are loc și eliminarea, unirea se face de obicei printr-o legătură π. Întotdeauna însă într-o c. *produsul de adiție precedă produsul de eliminare*. Cîteva exemple sînt redate mai jos:



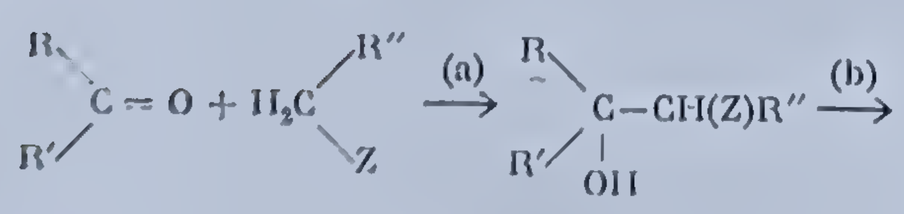


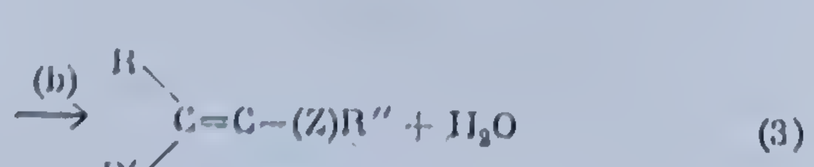
(1)



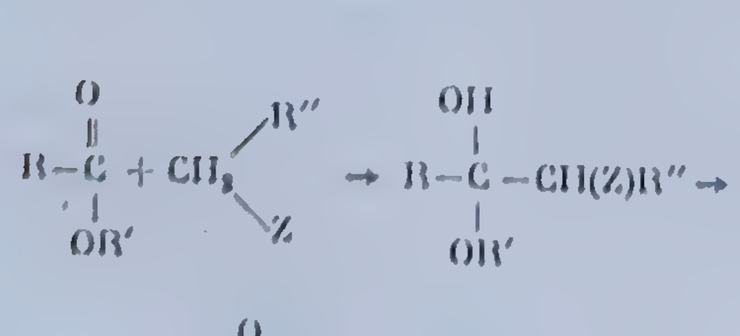


(2)



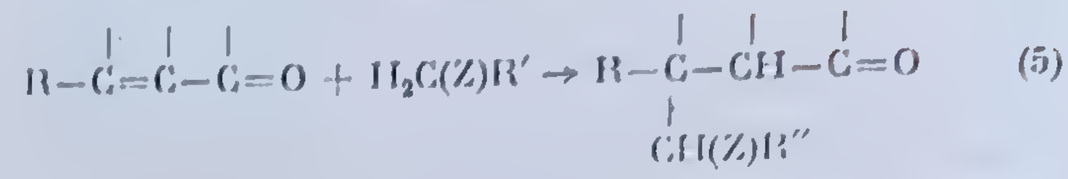


(3)



(4)

Ultima definiție include în ea și c. crotonică (3b), alături de c. de tip aldolic (3 a), la fel de frecventă ca și prima. Include și reacții de tip Michael (5), care implică o simplă adiție, fără eliminare, la o dublă legătură activă:

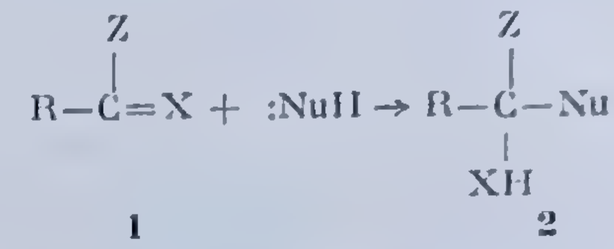


(5)

Exemplul reacției (4) ilustrează o adiție urmată de eliminare prin care reactanții finali se leagă în produsul de c. printr-o legătură σ.

Mecanismul reacțiilor de c.

A. *Etapa adiției.* Reacțiile de c. sînt adiții nucleofile ale unui reactant nucleofil :NuH la o legătură multiplă C=X (X=O, NR, S, C—C=O etc.), adiție care poate fi formulată astfel:

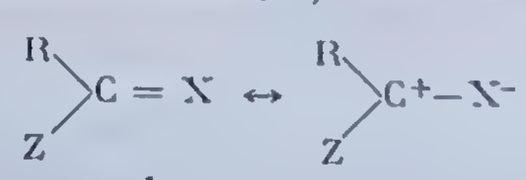


(6)

1 2

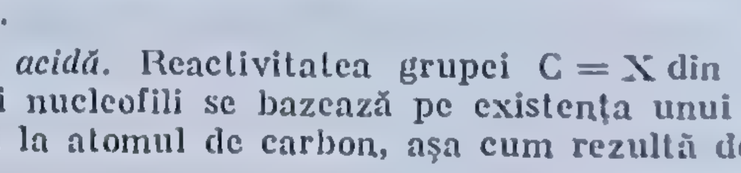
în care: Z = hidrogen, alchil, aril, OR', NR_2 etc., iar legătura nou formată poate fi o legătură C—C sau C—heteroatom, depinzînd de natura reactantului nucleofil, :NuH. Reacțiile de tip (6) sînt procese catalitice, catalizate de acizi (Brönsted sau Lewis) sau baze. Chiar în acele cazuri în care acestea par a decurge spontan, fără intervenția unui catalizator, în realitate fie dizolvantul, fie reactantul posedă activitatea catalitică necesară realizării procesului respectiv. Catalizatorul este necesar fie a activa legătura multiplă C=X (cataliza acidă), fie a activa reactantul nucleofil (cataliza bazică) sau a ușura stabilizarea aductului inițial format (în ambele tipuri de cataliză).

Cataliza acidă. Reactivitatea grupei C=X din 1 față de reactanți nucleofili se bazează pe existența unui deficit de electroni la atomul de carbon, așa cum rezultă de mai jos:

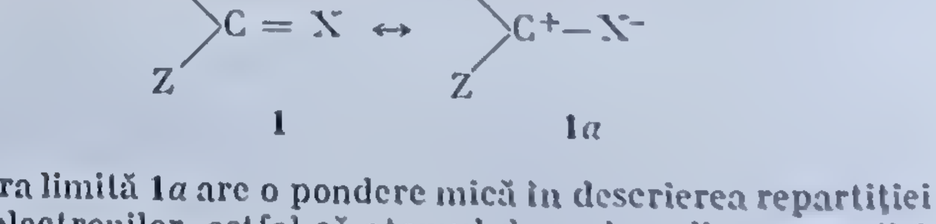


1 1a

Structura limită 1a are o pondere mică în descrierea repartiției reale a electronilor, astfel că atomul de carbon din compușii 1 nu este susceptibil unui atac nucleofil decît pentru reactanți nucleofili energici. Un mod de a activa grupa C=X este de a fixa un electrofil (acid Brönsted sau Lewis) la capătul acestui sistem, mărind astfel ponderea structurilor limită cu o sarcină pozitivă la carbon. Spre deosebire de 1a, în care au loc despărțiri de sarcină, în 3a nu intervine o despărțire de sarcină. Prin aceasta, atomul de carbon devine mai electrofil și atacul nucleofil are loc mai ușor:



1 3



(7)

3a 4

Intermediarul 4 se stabilizează, expulzînd catalizatorul electrofil E^+, totodată cu migrarea protonului la X, pentru a da produsul de c. 2. Aceasta necesită și conlucrarea unor specii bazice din sistem (de exemplu solventul), nu însă suficient de bazice pentru a forma anionul 5.

Cataliza bazică. Catalizatorul bazic acționează asupra nucleofilului HNu, transformîndu-l într-o specie mai activă :

$$Nu{-}H + B: \rightleftharpoons BH^+ + Nu:^- \qquad (8)$$

$$Nu:^- + \underset{\displaystyle Z}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{=}X \rightleftharpoons \underset{\displaystyle Z}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{Nu{-}C}}}}{-}X^- \qquad (9)$$

5

Intermediarul **5** va avea o mare tendință să reformeze dubla legătură C=X, cu expulzarea nucleofilului $Nu:^-$. Mai există încă două moduri de stabilizare a acestui intermediar. Una implică protonarea acestuia, de obicei de către un solvent protic existent și formarea aductului **2**, care trebuie să fie un acid destul de slab, pentru a nu reforma anionul **5** cu catalizatorul bazic. Un exemplu bine-cunoscut al reacțiilor generale (8) și (9) este adiția acidului cianhidric la grupe carbonil (reacție cianhidrină), reacție catalizată de baze. Donorul de proton este însuși acidul cianhidric iar nucleofilul activat este ionul cian. Un al doilea mod de stabilizare a lui **5** este ca acesta să expulzeze un alt anion stabil, de exemplu Z^- :

$$\mathbf{5} \rightarrow Nu - \overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{=}X + Z:^- \qquad (10)$$

Reacția (10) este întîlnită în **c.** de esteri. Mecanismele de **c.** prezentate mai sus nu sînt singurele mecanisme posibile. Astfel, catalizatorul acid poate interveni în formarea reactantului de **c.** propriu-zis în adiția la legătura multiplă C=X din **1**. Un exemplu îl constituie formarea enolului în **c.** de tip aldolic. Reacțiile de **c.** sînt foarte frecvente în procese biochimice, în care caz sînt catalizate de enzime. Formarea de intermediari de tip **5** poate apoi avea loc și prin reacții de transfer de electroni, urmate apoi de reacții radicalice (v. **c.** acetoinică, **c.** pinacolică). În unele cazuri, catalizatorul necesar **c.** este foarte specific, cum ar fi ionul cian în **c.** benzoinică. Aceste cazuri vor fi menționate în continuare.

B. *Etapa eliminării*. Cele mai multe **c.** sînt urmate după etapa adiției de eliminarea unei molecule simple (apă, alcool etc.), ducînd la un compus nesaturat (produs de **c.** crotonică) Eliminarea este în toate cazurile o eliminare β, fiind la rîndul său catalizată de acizi, baze sau enzime.

Principalele reacții de **c.**

Reacțiile de **c.** sînt deosebit de frecvente în chimia organică și în cele ce urmează nu vor putea fi menționate toate. Astfel, nu vor fi menționate acele reacții, care în ciuda faptului că se încadrează perfect în schemele discutate mai sus, sînt cunoscute sub o altă denumire, ca de exemplu reacția cianhidrină. Vor face excepții acele reacții, de exemplu reacția Michael (5), care însoțesc frecvent tipurile de **c.** clasice (de exemplu **c.** aldolică și **c.** crotonică).

C. *acetoinică* (*aciloinică*). Este folosită pentru obținerea de aciloine alifatice, aciclice sau ciclice, ca de exemplu în obținerea acetoinei **6** :

$$2\ CH_3COOR \xrightarrow[2.H_2O]{1.Na} \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle O}{\underset{|}{\overset{\|}{CH_3{-}C{-}CH}}}}{-}CH_3 + 2\ ROH \qquad (11)$$

6

Spre deosebire de **c.** Claisen, esterul acetic trebuie foarte bine purificat pentru a nu conține urme de alcool. În reacțiile de ciclizare (12), se obțin randamente foarte bune pentru formarea ciclurilor de 5 și 6 atomi, dar, în mod surprinzător, randamentele sînt foarte satisfăcătoare și la închiderea ciclurilor mari (peste 15 atomi), chiar dacă nu se folosește metoda ultradiluției :

$$(CH_2)_n\begin{cases}COOR\\COOR\end{cases} \xrightarrow[2.H_2O]{1.Na} (CH_2)_n\begin{cases}CO\\CHOH\end{cases} \qquad (12)$$

C. acetoinică, denumită și **c.** aciloinică, prezintă în primele ei faze un mecanism homolitic, prima fază a procesului amintind de **c.** pinacolică :

$$\begin{array}{l} CH_3{-}\overset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{=}O \\ CH_3{-}\overset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{=}O \end{array} + 2\ Na^{\cdot} \rightarrow \left[\begin{array}{l} CH_3{-}\overset{\displaystyle OR}{\underset{\cdot}{\overset{|}{C}}}{-}O^-Na^+ \\ \\ CH_3{-}\overset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{\cdot}{C}}}{-}O^-Na^+ \end{array}\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{l} C_3H{-}\overset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{-}O^- \quad Na^+ \\ \\ CH_3{-}\overset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}{-}O^- \quad Na^+ \end{array}\right] \qquad (13)$$

7

Intermediarul **7** este similar intermediarului banal **5** și el se va stabiliza printr-o reacție de tip (10), ca și acesta. Dicetona formată intermediar este apoi redusă la aciloină de către sodiul prezent în reacție :

$$\mathbf{7} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3{-}C{=}O \\ | \\ CH_3{-}C{=}O \end{array} + 2\ RONa$$

$$\downarrow Na$$

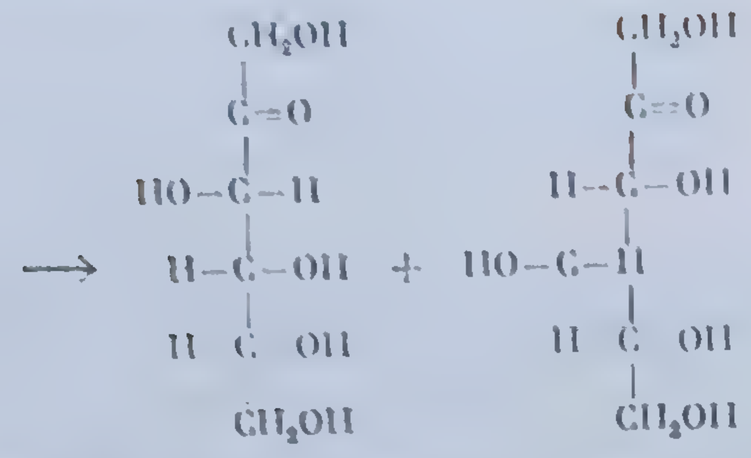
6

În obținerea aciloinelor aromatice, de tipul benzoinei, se folosește **c.** benzoinică. **C.** aciloinice pot avea loc și în condiții biochimice. Astfel, în fermentația alcoolică rezultă ca produs secundar și mici cantități de acetoină levogiră, sub influența unei enzime speciale, *carboligaza*. Așa cum a observat încă Butlerov, în 1861, formaldehida cu baze slabe (hidroxid de calciu) trece într-un amestec de zaharuri (tetroze, hexoze), denumit formoză sau metoză. În prima etapă se formează însă aldehida glicolică :

$$CH_2{=}O + CH_2{=}O \rightarrow HO{-}CH_2{-}CH{=}O \qquad (14)$$

Gliceraldehida optic activă, tratată asemănător, duce la un amestec de D-fructoză și D-sorboză :

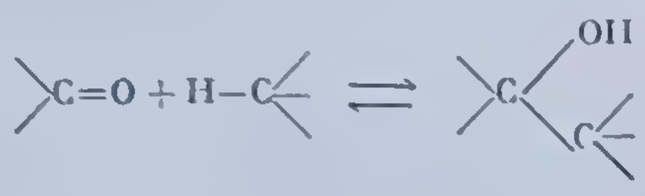
$$2\ \begin{array}{l} CH{=}O \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} CH{=}O \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow$$



(15)

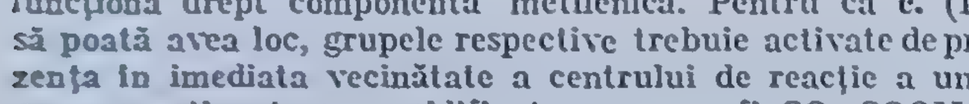
În prima fază are loc o epimerizare a D-gliceralaldehidei la dihidroxiacetonă. Condensarea finală ducînd la cei doi produși observați, deși asemănătoare cu reacția observată de Butlerov, poate fi considerată o c. aldolică. Aceasta arată înrudirea dintre c. aciloinică decurgînd în mediul bazic și c. aldolică.

C. *aldolică*. C. aldolică este reacția unui compus carbonilic (componentă carbonilică) cu un compus conținînd o grupă CH, CH_2 sau CH_3 (componentă metilenică), prin care se creează o nouă legătură C—C, reacția constînd formal din adiția componentei metilenice la grupa carbonil :



(16)

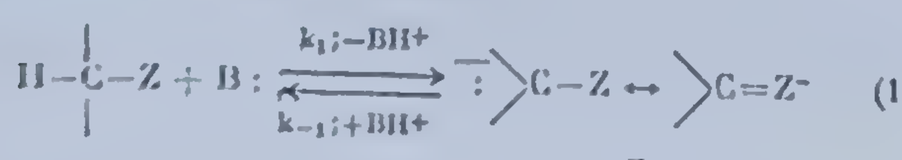
Nu orice substanță conținînd grupele CH, CH_2 sau CH_3 poate funcționa drept componentă metilenică. Pentru ca c. (16) să poată avea loc, grupele respective trebuie activate de prezența în imediata vecinătate a centrului de reacție a unor grupe reactivante sau acidifiante, cum ar fi CO, COOH și derivații funcționali ai acestei grupe, NO_2 etc. Numele de c. aldolică provine de la cel mai simplu exemplu, formarea aldolului din acetaldehidă :



(17)

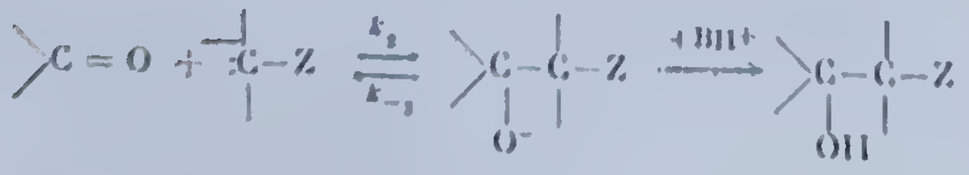
De regulă, c. aldolice sînt reacții reversibile, inversa reacției directe fiind denumită decondensare aldolică. Atît c. aldolică cît și decondensarea aldolică sînt catalizate de acizi, baze sau enzime.

a) Mecanismul c. aldolice. (i) *Cataliza bazică.* Catalizatorul bazic transformă componenta metilenică în forma reactivă, carbanionul corespunzător acestei componente :



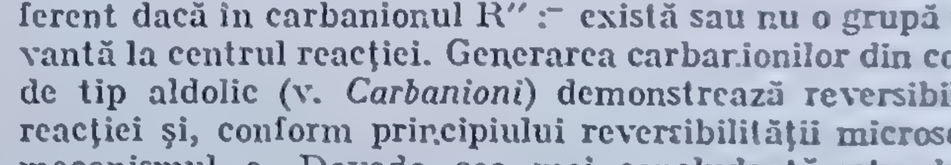
(18)

II



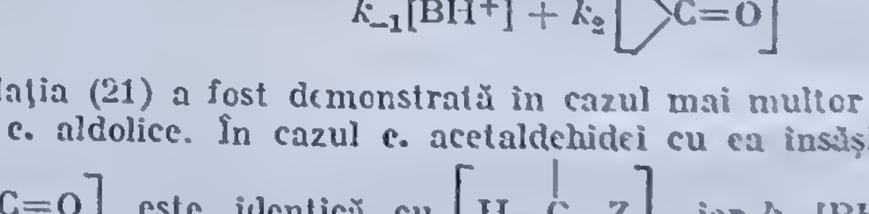
(19)

Mecanismul de mai sus este confirmat de mai multe date. Mai întîi pentru faptul că nu reacționează astfel decît acele substanțe care posedă o grupă metilenică de care este legată o grupă reactivantă Z avînd proprietatea atît de a acidifia protonul din α al grupei metilenice (mărind deci k_1), cît și de a stabiliza sarcina negativă de la atomul de carbon, dispersînd-o în grupa Z (micșorînd deci k_{-1}). Din această cauză grupa reactivantă trebuie direct legată de atomul de carbon al grupei metilenice. În propionaldehidă, de exemplu, carbanionul rezultat în echilibrul (18) va avea structura 9 :



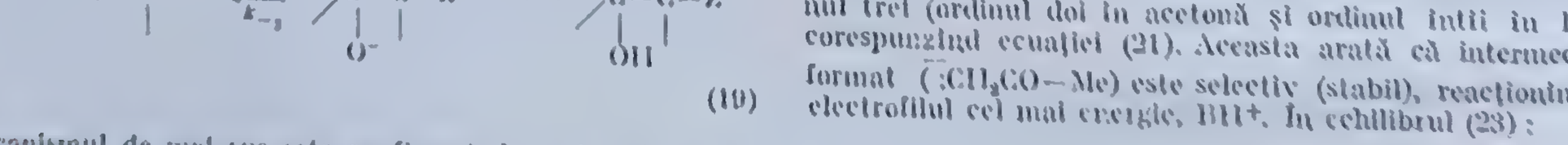
9

Extragerea protonului din β față de grupa carbonil este defavorizată atît de resimțirea în măsură foarte mică a efectului inductiv al grupei carbonil, cît și de imposibilitatea stabilizării carbanionului rezultat ($\bar{:}CH_2-CH_2-CH=O$) prin conjugare. În al doilea rînd pentru faptul că se pot realiza reacții de tip (19) cu carbanioni preformați, de exemplu compuși organo-metalici. O astfel de reacție este c. compușilor carbonilici cu reactanți Grignard :



(20)

Se obțin în modul acesta alcooli secundari și terțiari, indiferent dacă în carbanionul $R''\bar{:}$ există sau nu o grupă reactivantă la centrul reacției. Generarea carbanionilor din compuși de tip aldolic (v. *Carbanioni*) demonstrează reversibilitatea reacției și, conform principiului reversibilității microscopice, mecanismul c. Dovada cea mai concludentă este obținută prin măsurători de viteză de reacție. Astfel, neglijînd în (19) pe k_{-2}, se deduce :



(21)

Relația (21) a fost demonstrată în cazul mai multor tipuri de c. aldolice. În cazul c. acetaldehidei cu ea însăși (17), $\left[\rangle C=O\right]$ este identică cu $\left[H-\overset{|}{C}-Z\right]$, iar $k_{-1}[BH^+] \ll k_2\left[\rangle C=O\right]$ (carbanionul rezultat este puțin stabil, deci neselectiv și reacționează cu electrofilul în exces, compusul carbonilic). Ecuația (21) devine astfel :

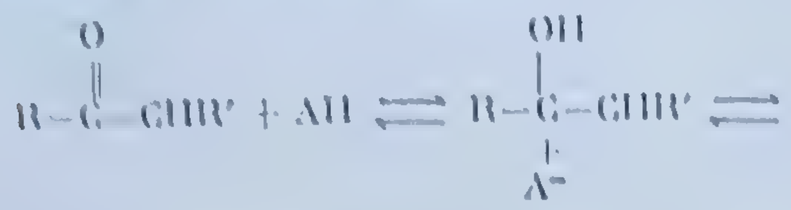
$$\text{viteză} = k_1[CH_3CHO][B:] \qquad (22)$$

Dimpotrivă, în condensarea acetonei cu ea însăși $\left(\left[\rangle C=O\right] = \left[H-\overset{|}{C}-Z\right] = [Me_2CO]\right)$ se găsește o cinetică de ordinul trei (ordinul doi în acetonă și ordinul întîi în bază), corespunzînd ecuației (21). Aceasta arată că intermediarul format ($\bar{:}CH_2CO-Me$) este selectiv (stabil), reacționînd cu electrofilul cel mai eficient, BH^+. În echilibrul (23) :

10 (23)

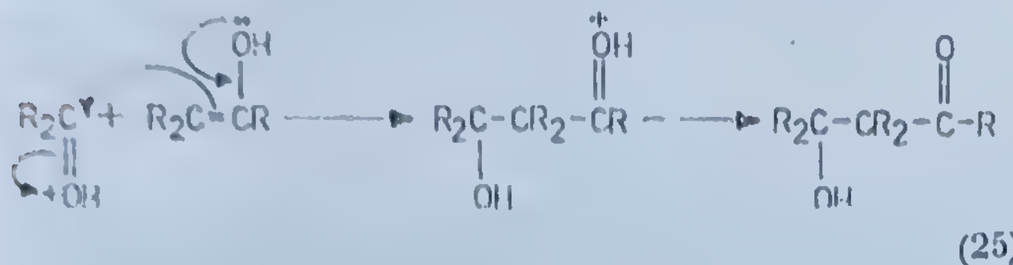
diacetonalcoolul reprezintă la echilibru (temperatura camerei) numai cca 5%, în acord cu interpretarea cinetică, $k_{-1}[BH^+] \gg k_2[Me_2CO]$. (ii) *Cataliza acidă.* Măsurători de viteză de

reacție indică faptul că în etapa determinantă de viteză se formează enolul corespunzător compusului carbonilic:



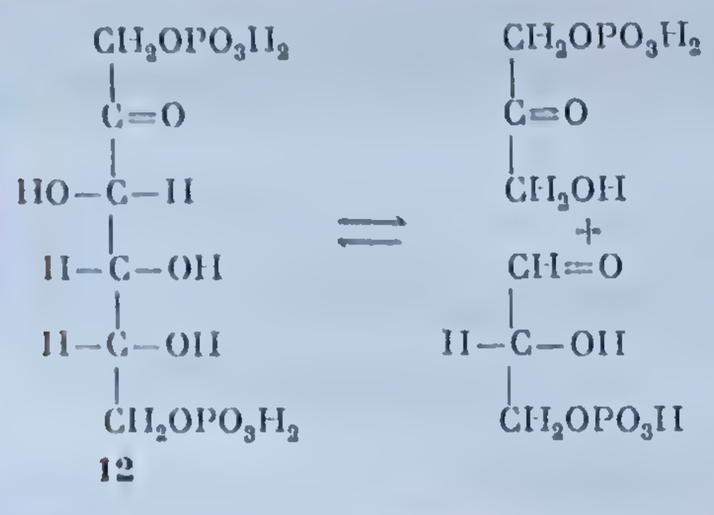
(24)

Enolul **11** funcționează drept reactant nucleofil în c. cu compusul carbonilic activat prin protonare:



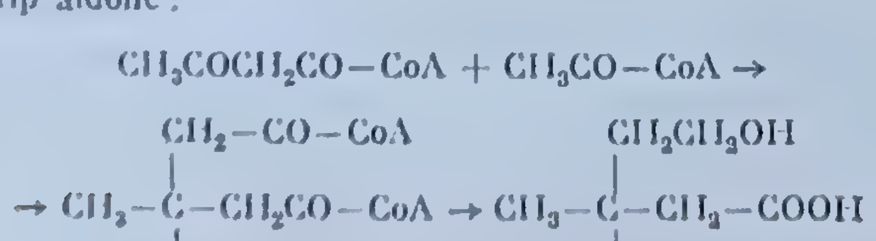
(25)

(*iii*) *Cataliza enzimatică*. Condensarea și decondensarea aldolică sînt întîlnite în numeroase procese biochimice, dintre care menționăm numai fermentația alcoolică și glicoliza din mușchi. Sub influența enzimei aldolaza, difosfatul D-fructofuranozei (esterul Harden-Young, **12**, formulat în forma carbonilică) se scindează în fosfatul D-gliceralaldehidei și fosfatul dihidroxiacetonei:



12

Spre deosebire de reacția catalizată de baze slabe (15), procesul de c. (26) generează numai D-fructoză. Formarea acidului mevalonic, un intermediar cheie în sinteza biochimică a steroizilor (v. *Steroide*), implică la rîndul său o condensare de tip aldolic:

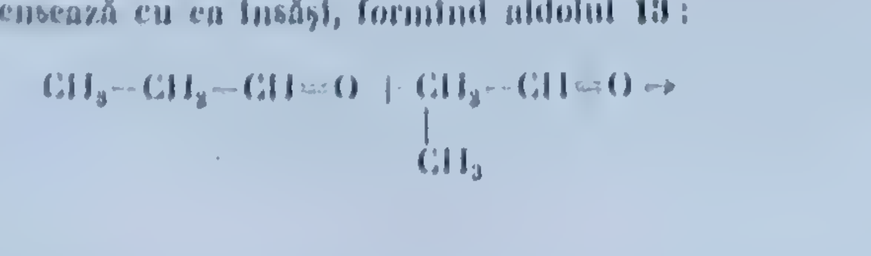


acid mevalonic

(CoA — restul de coenzimă A.)

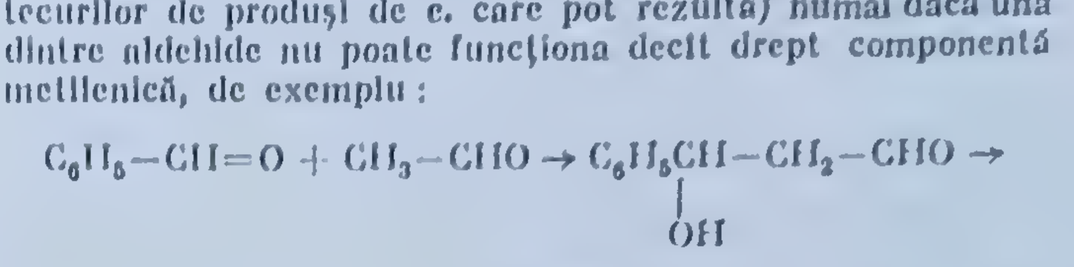
Spre deosebire de reacțiile catalizate de acizi și baze, c. aldolice enzimatice sînt întotdeauna stereospecifice.

(*b*). *Exemple de c. aldolice*. C. aldolice pot fi clasificate după componenta metilenică ce reacționează cu compusul carbonilic. *1. C. aldehidelor între ele*. Cel mai simplu exemplu îl constituie formarea aldolului prin reacția (17). Propionaldehida se condensează cu ea însăși, formînd aldolul **13**:



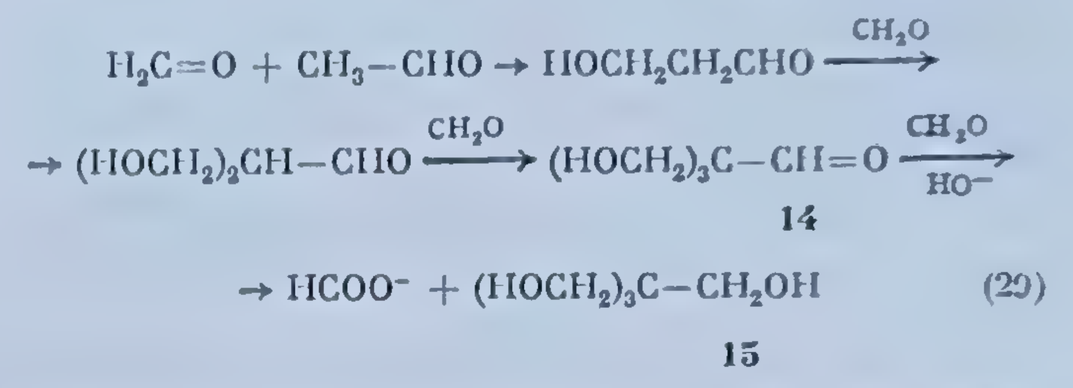
13

C. între aldehide diferite nu prezintă interes (datorită amestecurilor de produși de c. care pot rezulta) numai dacă una dintre aldehide nu poate funcționa decît drept componentă metilenică, de exemplu:



(28)

În reacția (28), benzaldehida nu poate folosi decît drept componentă carbonilică. Totuși, produsul aldolic format se transformă mai departe în produs de c. crotonică. Formaldehida constituie un alt exemplu de compus carbonilic, care nu posedă decît grupă carbonilică. Condensarea cu acetaldehidă poate duce în final la pentaeritrita **15**:

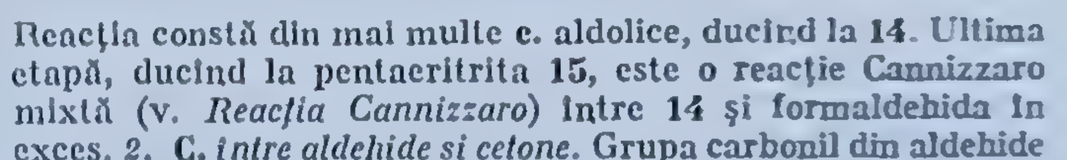


14

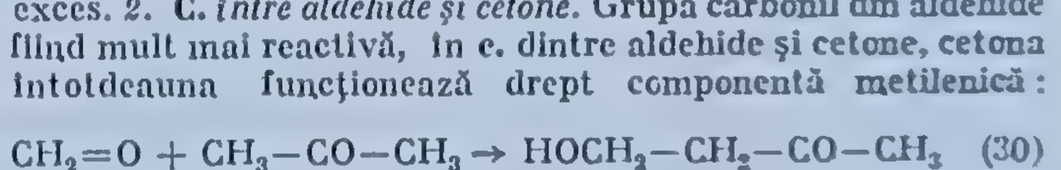
(29)

15

Reacția constă din mai multe c. aldolice, ducînd la **14**. Ultima etapă, ducînd la pentaeritrita **15**, este o reacție Cannizzaro mixtă (v. *Reacția Cannizzaro*) între **14** și formaldehida în exces. *2. C. între aldehide și cetone*. Grupa carbonil din aldehide fiind mult mai reactivă, în c. dintre aldehide și cetone, cetona întotdeauna funcționează drept componentă metilenică:

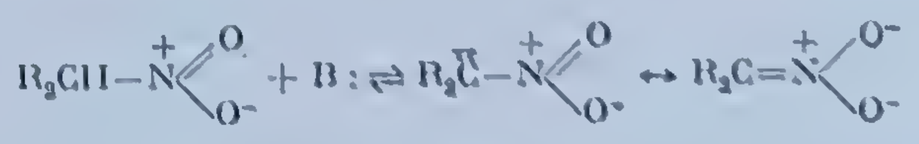


(30)



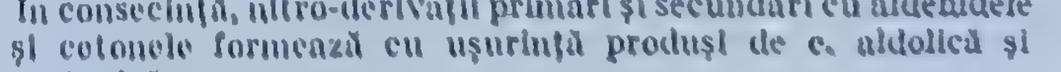
(31)

De cele mai multe ori, produșii de c. aldolică rezultați astfel trec direct în produși de c. crotonică. *3. C. cetonelor între ele*. Un exemplu îl constituie formarea diacetonalcoolului **10**, prin reacția (23). Produșii finali, și în acest caz, sînt de regulă produși de c. crotonică. *4. C. aldehidelor și cetonelor cu nitroderivați primari și secundari*. Nitro-derivații primari și secundari pot forma cu baze săruri:



16

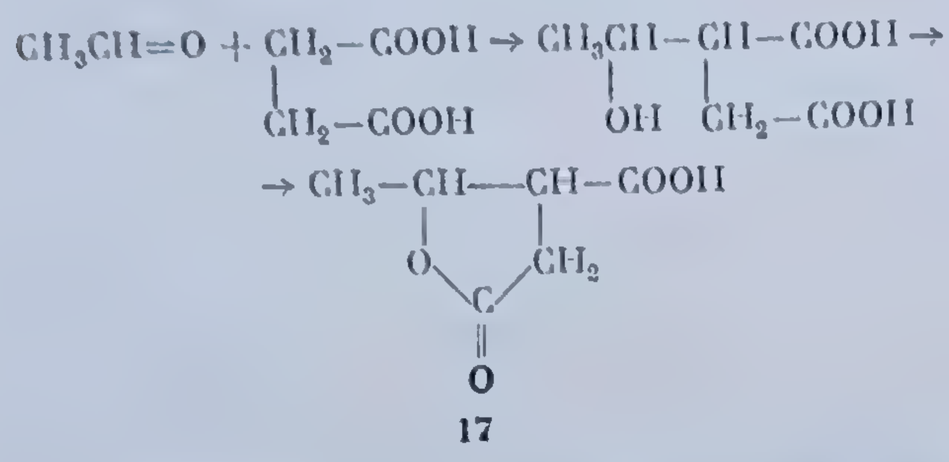
În consecință, nitro-derivații primari și secundari cu aldehidele și cetonele formează cu ușurință produși de c. aldolică și crotonică:



(31')

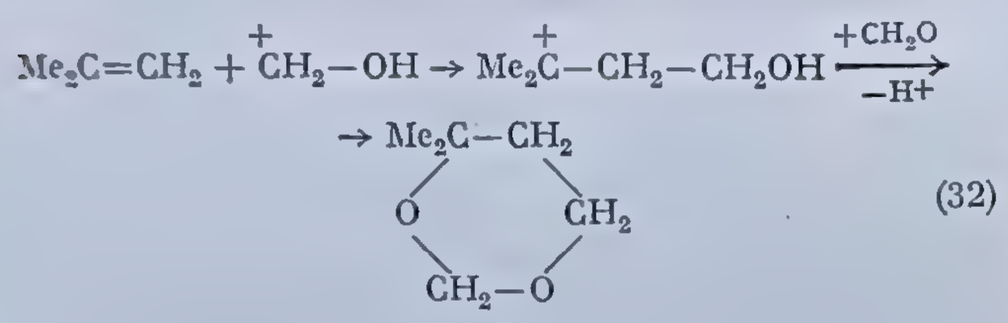
5. C. aldehidelor și cetonelor cu acizi și derivați funcționali ai acestora (v. c. Perkin, c. Knoevenagel). Acizii carboxilici conțin grupa carboxil care are un efect inductiv mult mai slab decît grupa carbonil. Stabilizarea internă a carboxilului face ca aceasta să nu fie eficace în stabilizarea carbanionului rezultat prin extragerea protonului din α față de grupa COO^-

sau COOR. Din această cauză, c. cu acizi carboxilici și derivați necesită condiții mult mai drastice, în care produșii de c. aldolică trec în produși de c. crotonică. Un exemplu în care produsul aldolic poate fi izolat sub forma unui derivat al său, îl constituie c. acetaldehidei cu acid succinic, ducînd la acid metilparaconic, **17**:



17

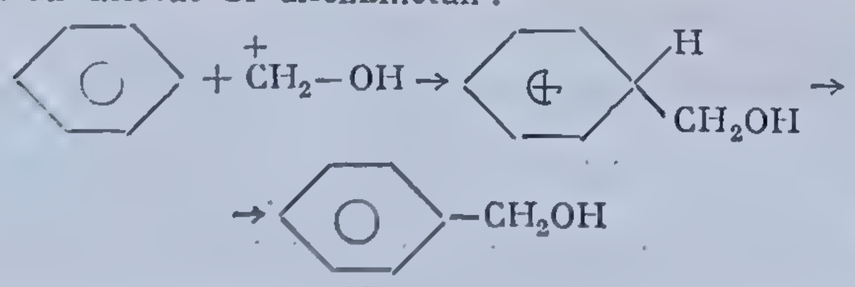
6. **C.** *cu hidrocarburi.* Hidrocarburile cu caracter nucleofil (alchene, hidrocarburi aromatice și derivații acestora) sau hidrocarburile care formează cu ușurință carbanioni în mediul bazic se condensează cu compușii carbonilici. (i) **C.** *cu alchene.* Alchenele fiind nucleofili moderați, c. are loc în mediu acid, în care grupa carbonil este activată. Reacția este cunoscută sub numele de *reacție Prins.* Izobutena cu formaldehida formează 4,4-dimetil-dioxanul-1,3 **18**:



(32)

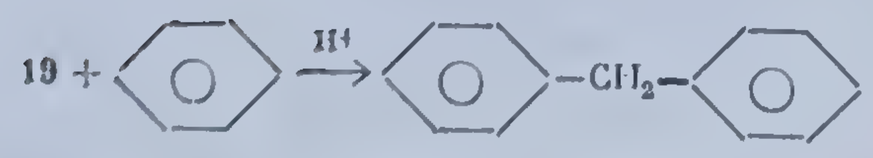
18

Produsul de c. **18** servește la obținerea izoprenului. (ii) **C.** *cu hidrocarburi aromatice și derivații acestora.* Hidrocarburile aromatice, de exemplu benzenul, din motivele arătate mai sus la alchene, se condensează numai în mediu acid, în care compusul carbonilic este activat. Produsul de c. inițial format se condensează cu încă o moleculă de hidrocarbură aromatică, dînd un derivat de difenilmetan:



(33)

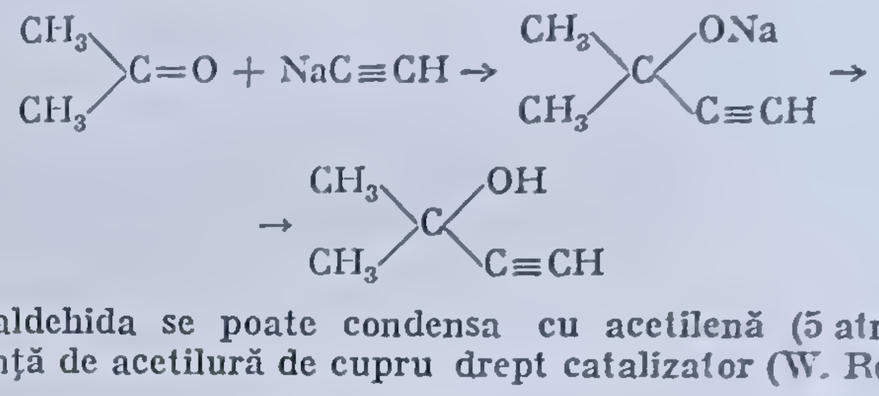
19



(34)

Importanță practică prezintă c. fenolului cu aldehide, în special cu formaldehida (v. *Fenol, Formaldehidă, Rășini fenol-aldehidice*). Spre deosebire de hidrocarburile aromatice, fenolul se poate condensa atît în mediu acid cît și în mediu bazic. În mediu acid, c. decurge similar ca în cazul benzenului, dacă se lucrează în prezență de mici cantități de HCl la rece. În condiții mai energice (H_2SO_4, temperaturi mai mari), se obține o rășină, numită *novolac* (v. *Novolac*). În cataliza bazică, fenolul reacționează sub formă de ion fenolat, mult mai reactiv:

Depinzînd de condițiile de lucru se obțin alcooli hidroxibenzilici sau rășini (v. *Resol, Resită, Bachelită*). (iii) **C.** *cu acetilene.* Acetilenele cu grupe CH marginale dau acetiluri, $RC{\equiv}C:^-M^+$ (M = metal alcalin, MgX etc.), capabile să reacționeze cu compuși carbonilici (E. A. Favorski):



(35)

Formaldehida se poate condensa cu acetilenă (5 atm), în prezență de acetilură de cupru drept catalizator (W. Reppe):

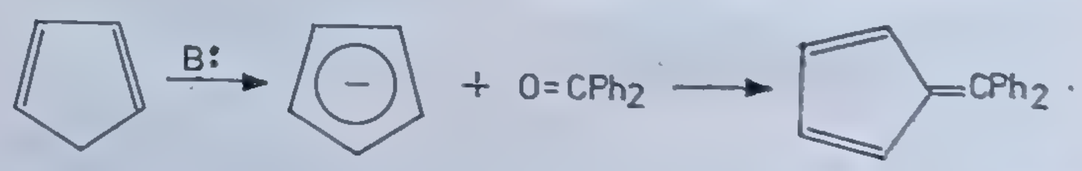
$$HC{\equiv}CH + CH_2O \rightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2OH + CH_2O \rightarrow$$

20

$$\rightarrow HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

21

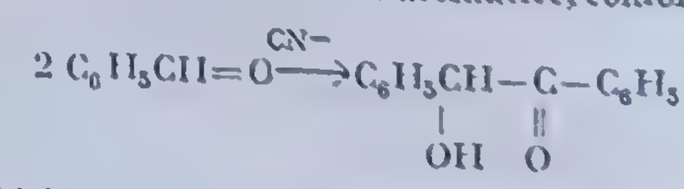
Depinzînd de condițiile de lucru se poate obține fie alcoolul propargilic **20**, fie 1,4-butindiolul, **21**. Acetilenele mai acide, ca de exemplu vinilacetilena, se condensează cu compușii carbonilici în soluție eterică și în prezență de KOH (I. N. Nazarov). (*iv*) **C.** *cu ciclopentadienă și derivați.* Ciclopentadiena formează cu ușurință anionul de ciclopentadienil, aromatic (v. *Carbanioni*). Din această cauză, ciclopentadiena se condensează în mediu bazic cu compuși carbonilici, dînd naștere la fulvene; produși de c. crotonică, fără posibilitatea izolării aldolului intermediar:



22 (36)

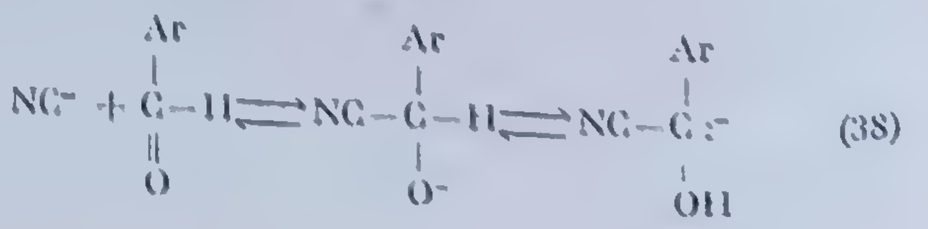
Cu benzofenona rezultă astfel difenilfulvena **22**.

C. *benzoinică.* **C.** benzoinică este reacția de formare a aciloinelor aromatice din aldehide aromatice, conform ecuației:



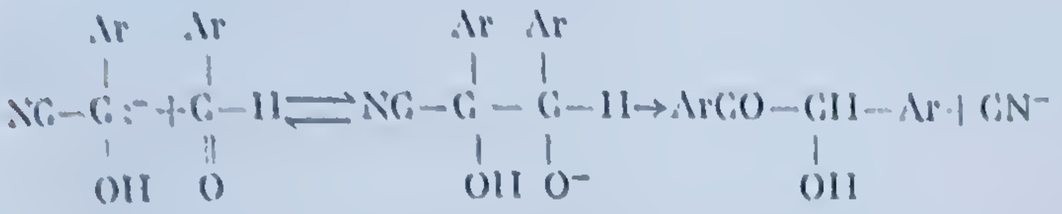
(37)

Din benzaldehidă se obține benzoină. Reacția este o cataliză specifică a ionului cian. Măsurătorile de viteză de reacție indică o cinetică de ordinul trei (ordinul doi în aldehida aromatică și ordinul întîi în ionul cian). Mecanismul propus de Lapworth (1904) a fost confirmat de L. Schowen (1971). În prima etapă, reacția este identică cu prima etapă a unei reacții cianhidrine. Etapa următoare este echilibrarea anionului cianhidrinei cu carbanionul **23**:



(38)

Carbanionul **23** se condensează apoi cu o nouă moleculă de aldehidă aromatică, urmată de expulzarea rapidă a ionului cian :



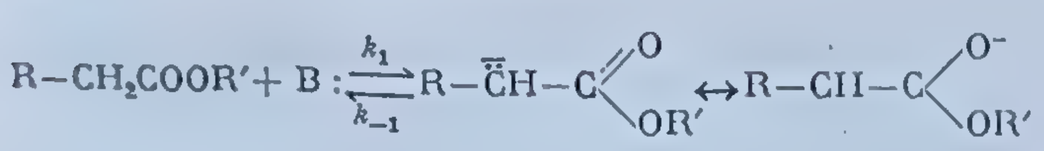
(39)

C. benzoinică este dată numai de aldehidele aromatice (exceptînd nitrobenzaldehidele). Aldehidele alifatice suferă în condiții similare **c.** aldolice și crotonice. Pentru obținerea aciloinelor alifatice avem la dispoziție condensarea aciloinică.

C. *Claisen.* A. Geuther (1863) a făcut observația că esterul acetic, prin tratare cu sodiu metalic (sub formă de bucăți sau sîrmă), trece în ester acetilacetic :

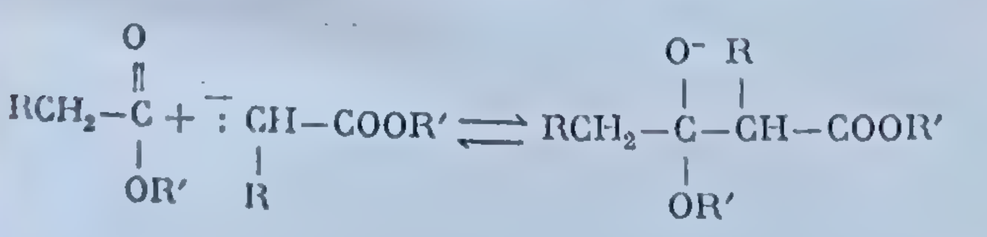
$$CH_3COOR + CH_3COOR \xrightarrow{Na} CH_3COCH_2COOR + ROH \quad (40)$$

Reacția a fost redescoperită de L. Claisen (1890), care a stabilit generalitatea reacției de **c.** de esteri și a adus contribuții importante în cunoașterea mecanismului **c.**, fapt pentru care reacția îi poartă numele. În orice **c.** de esteri se distinge o componentă esterică și o componentă metilenică (pentru semnificația acesteia din urmă v. **c.** aldolică). (*a*) *Mecanismul* **c.** *Claisen.* **C.** de esteri parcurge etape similare **c.** aldolice. Reactantul efectiv este carbanionul **24**, rezultat prin extragerea unui proton din esterul inițial :



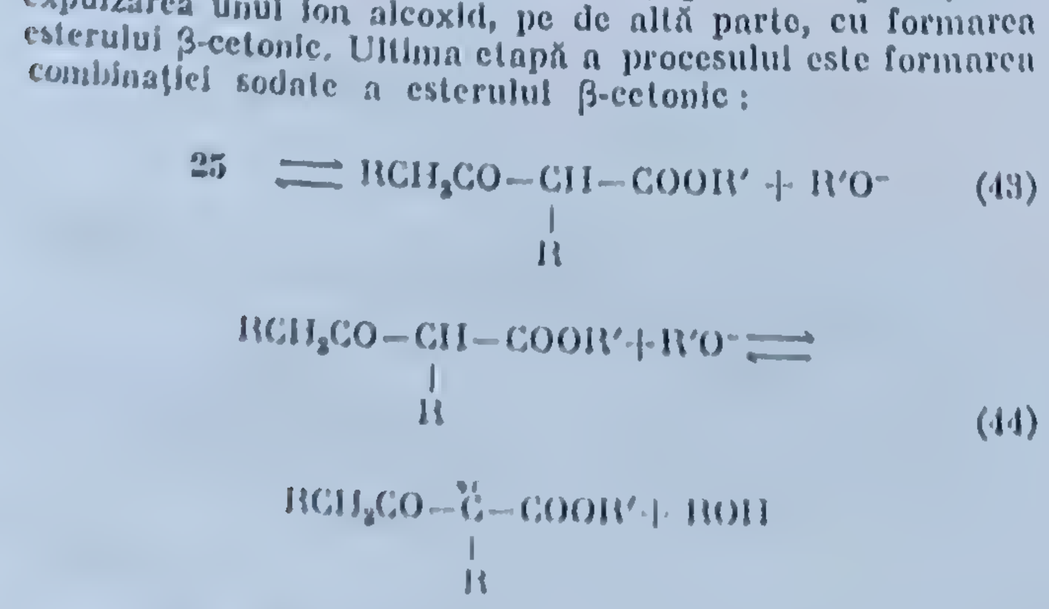
24 (41)

Carbanionul **24** se adiționează reversibil la grupa carbonil din componenta esterică, formînd anionul **25** :

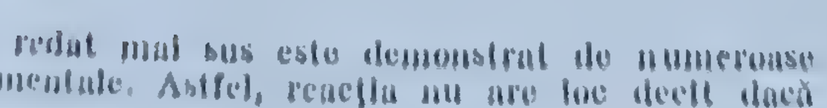


25 (42)

Tendința formării unei duble legături carbonilice în **25** determină reversibilitatea procesului, pe de o parte, sau expulzarea unui ion alcoxid, pe de altă parte, cu formarea esterului β-cetonic. Ultima etapă a procesului este formarea combinației sodate a esterului β-cetonic :



(43)



(44)

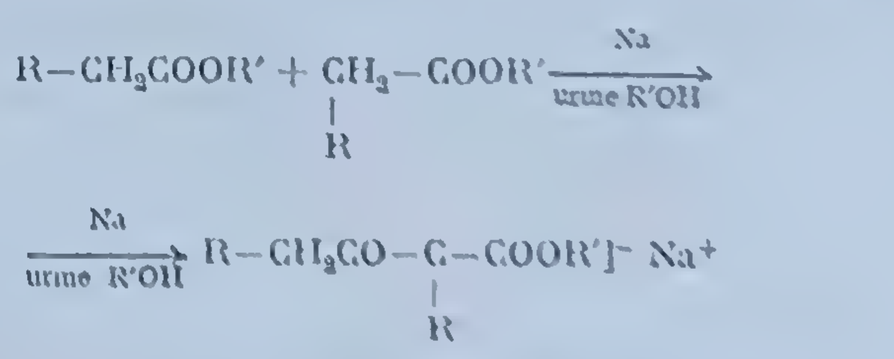
Mecanismul redat mai sus este demonstrat de numeroase date experimentale. Astfel, reacția nu are loc decît dacă esterul inițial conține urme de alcool, acesta fiind necesar pentru generarea bazei care intervine în reacția (41) :

$$R'OH + Na \rightarrow R'O^-Na^+ + 1/2H_2 \quad (45)$$

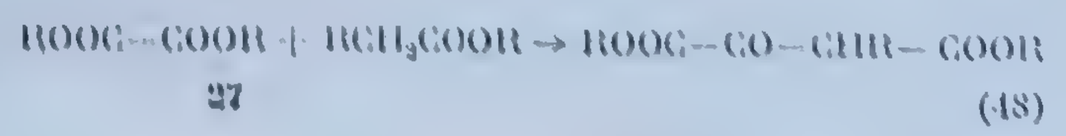
Ionul alcoxid este reactantul efectiv în **c.** Utilizarea sodiului este însă necesară prin faptul că toate etapele mecanismului redat mai sus sînt reversibile și defavorabile formării esterului β-cetonic. Alcoolul format în ultima etapă a procesului este consumat de sodiu, deplasînd astfel toate echilibrele spre dreapta. Folosirea unei baze puternice într-un mediu sărac în donori de proton, spre deosebire de **c.** aldolică realizabilă cu baze mult mai slabe în medii protice, este impusă de reacția (41). Într-adevăr, grupa COOR′ are un efect inductiv mult mai slab decît grupa COR, constanta de viteză k_1 din reacția (41) fiind mult mai mică decît constanta k_1 din reacția (18). În același timp, stabilizarea prin conjugare a anionului **24** este mult mai puțin eficace decît cea din anionul **8**, astfel că și k_{-1} este mult mai mare în (41) decît în (18). Pentru a realiza concentrații suficient de mari de anion **24** este nevoie de baze puternice și se impune absența donorilor de protoni, capabili să capteze anionul **24**. Ca o consecință a jocului acestor factori, esterii puțin reactivi au nevoie în **c.** de baze mult mai puternice decît ionul RO^-, cum ar fi hidrura de sodiu ($Na^+H:^-$), carbanioni, $R_3C:^-M^+$ ($M^+ = Li^+, Na^+, {}^+MgX$ etc.) sau amiduri de metale alcaline, $RR'N:^-M^+$. Formarea de carbanioni din esteri ai acizilor carboxilici este exact dovedită (v. *Carbanioni*). Scindările esterilor β-cetonici, ușor de realizat în cazul esterilor dialchilați :

$$CH_3COCR_2COOEt + EtO^- \xrightarrow{EtOH} CH_3COOEt + CR_2HCOOEt \quad (46)$$

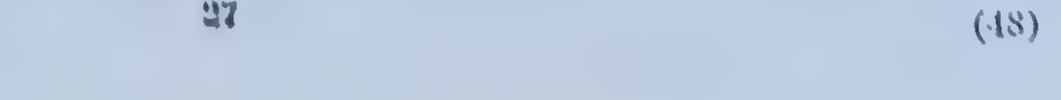
constituie o dovadă că ultima etapă a mecanismului de **c.**, (44), formarea combinației sodate a esterului β-cetonic, este de asemenea necesară în deplasarea echilibrelor **c.**; din această cauză, esteri de tipul esterului izobutiric nu se condensează în condiții obișnuite, aceștia necesitînd baze puternice, ca de exemplu trifenilmetilsodiul, $Ph_3C:^-Na^+$. (*b*) *Exemple de* **c.** *Claisen. 1.* **C.** de esteri monocarboxilici. **C.** pot fi omogene, între molecule de esteri de același fel, sau pot fi heterogene, între esteri diferiți. Așa cum rezultă din reacțiile (41)—(45), produsul de condensare este de fapt combinația sodată a esterului β-cetonic :



Esterul β-cetonic se obține în final acidulînd combinația sodată cu un acid slab, de exemplu acid acetic. În cele ce vor urma, condensările vor fi formulate ca în (40), făcînd abstracție de combinația sodată care rezultă inițial. **C.** heterogene sînt aplicate în acele cazuri în care unul dintre esteri nu poate funcționa decît drept componentă esterică, cum ar fi esterul acidului carbonic, **26**, esterul oxalic, **27**, esterul benzoic, **28**, esterul formic, **29** etc. :



26 (47)



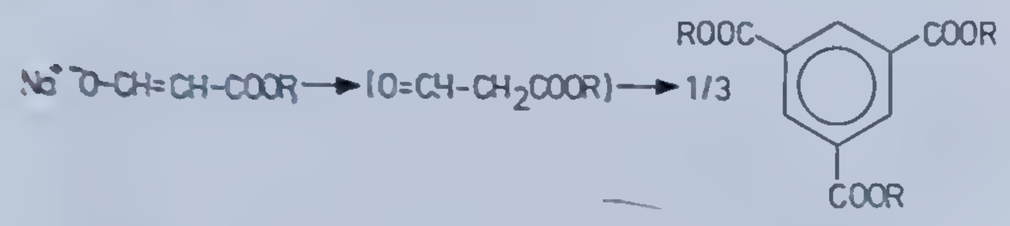
27 (48)

$$Ph-COOR + RCH_2COOR \rightarrow \underset{28}{Ph-CO-CHRCOOR} \quad (49)$$

$$\underset{29}{HCOOR} + RCH_2COOR \rightarrow OCH-\underset{R}{CH}-COOR \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons HOCH=\underset{R}{C}-COOR \quad (50)$$

În reacția (50), esterul formilalcanoic este stabil numai dacă R ≠ H; în caz că esterul formic se condensează cu ester acetic, produsul rezultat nu este stabil decît sub formă de combinație sodată. La acidularea acesteia, esterul formilacetic se transformă în esterul acidului trimesic:



În reacțiile (47)–(50), în afara produsului menționat că rezultă, se formează și produsul de c. omogenă, $RCH_2COCHRCOOR$. 2. **C.** *cu cetone*. Cetonele vor funcționa numai drept componentă metilenică. Rezultate bune se obțin cu esteri care nu pot da o homocondensare:

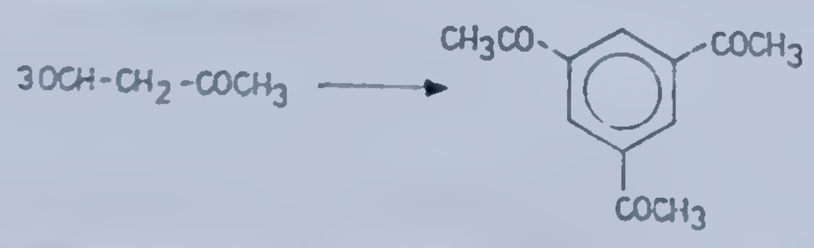
$$C_6H_5COOR + CH_3COCH_3 \rightarrow C_6H_5CO-CH_2CO-CH_3 \quad (51)$$

$$ROOC-COOR + CH_3COCH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow ROOC-COCH_2COCH_3 \xrightarrow{ROOC-COOR} \underset{\underset{\underset{ROOC-COCH_2}{|}}{CO}}{ROOC-COCH_2} \quad (52)$$

$$HCOOR + RCH_2COCH_3 \rightarrow OCH-CHR-COCH_3 \quad (53)$$

Ca și în exemplul reacției (50), formil-derivatul format în reacția (53) nu este stabil decît dacă R ≠ H. În caz că R=H, are loc o c. similară a formilacetonei cu cea menționată pentru esterul formilacetic, rezultînd:



1,3,5-triacetilbenzenul. **C.** esterului carbonic cu cetone constituie o variantă de sinteză a esterilor β-cetonici:

$$RO-CO-OR + RCH_2COR' \rightarrow \underset{\underset{R}{|}}{ROOC-CH-CO-R'} \quad (54)$$

3. **C.** *cu esteri ai acizilor nesaturați*. În acizii nesaturați cu duble legături carbon–carbon conjugate între ele și conjugate cu grupa carbonil din acid, efectul grupei COOR se transmite grupei metilenice de la capătul sistemului, esterii acestor acizi putînd funcționa drept componentă metilenică în c. de esteri:

$$ROOC-COOR + CH_3-(CH=CH)_n\,COOR \rightarrow$$

$$\rightarrow ROOC-CO-CH_2-(CH=CH)_n\,COOR \quad (55)$$

4. **C.** *cu hidrocarburi*. Hidrocarburile capabile să formeze carbanioni stabili cu baze (inden, fluoren etc.) se condensează cu esteri, de exemplu:

(56)

5. **C.** *cu esteri ai acizilor anorganici*. Esterii acizilor anorganici, nitriți, nitrați etc. se comportă similar esterilor acizilor carboxilici:

$$C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} + O_2N-OR \xrightarrow{RO^-} C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{C}=\overset{+}{N}\begin{matrix}O^- \\ O^-\end{matrix} \quad (57)$$

$$R-CO-CH_3 + ON-OR \xrightarrow{RO^-} R-CO-CH=N-O^- \quad (58)$$

Se obțin în felul acesta *aci*-nitro-derivați, respectiv izonitrozocetone.

C. *crotonică*. **C.** crotonică constă dintr-o c. aldolică urmată de eliminare de apă din produsul de c. aldolică rezultat:

$$>C=O + H-\underset{\underset{H}{|}}{C}< \rightarrow >\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{C}< \xrightarrow{-H_2O} >C=C< \quad (59)$$

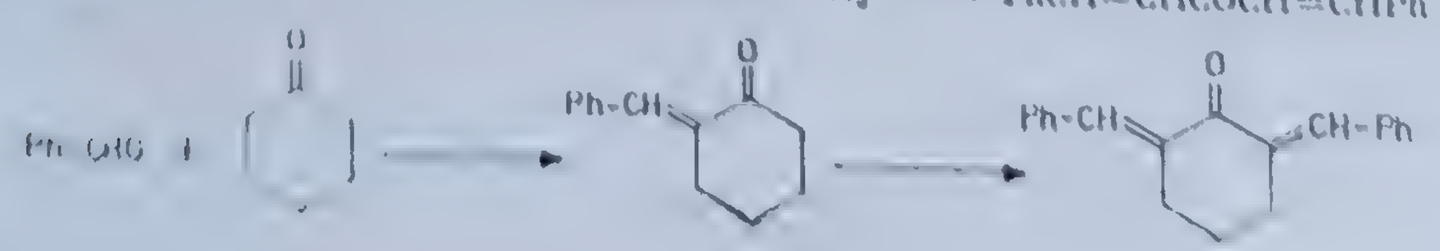
În consecință, aceiași compuși care pot suferi c. aldolică vor suferi și c. crotonică. De regulă, c. crotonică necesită condiții de lucru mai energice decît c. aldolică. Astfel, acetaldehida în prezență de catalizatori bazici ca NaOH, K_2CO_3, $NaHCO_3$, sau în prezență de acizi (HCl) sau săruri ($ZnCl_2$), formează la rece aldol. Cu aceiași catalizatori, la cald, formează aldehida crotonică:

$$2\,CH_3CH=O \rightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_3CH}-CH_2CHO \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3CH=CH-CH=O + H_2O \quad (60)$$

În c. aldehidelor aromatice, intermediarul aldolic nu poate fi de regulă izolat, de exemplu:

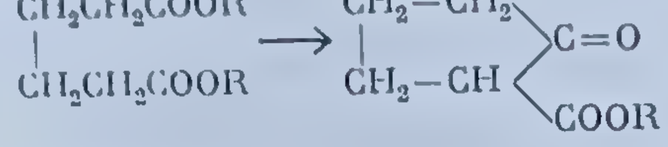
$$PhCHO + CH_3COCH_3 \rightarrow Ph-CH=CH-CO-CH_3 \xrightarrow{PhCHO} PhCH=CHCOCH=CHPh$$



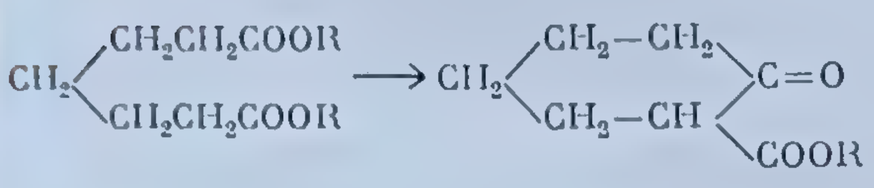
în c. acetonei cu ea însăși, în prezență de baze slabe, se obține diacetonalcoolul. Acesta, la tratare cu acizi, sau acetona tratată direct cu un catalizator acid, formează oxidul de mesitil. În ultimul caz mai rezultă și foronă :

$$Me_2C(OH)-CH_2COCH_3 \xrightarrow[H^+]{} Me_2C{=}CH-CO-CH_3 \xrightarrow[H^+]{Me_2CO} \rightarrow MeC{=}CHCOCH{=}CMe_2$$

C. *Dieckmann* este strîns înrudită cu c. Claisen, avînd același mecanism cu aceasta din urmă. Constă într-o c. intramoleculară a esterilor acizilor dicarboxilici, cu grupele esterice în pozițiile 1,6 sau 1,7, ducînd la esteri β-cetonici ciclici, cu inele de cinci, respectiv șase atomi de carbon. Esterul acidului adipic formează astfel esterul 2-ciclopentanoncarboxilic, **30**, iar esterul pimelic, esterul acidului 2-ciclohexanoncarboxilic, **31** :

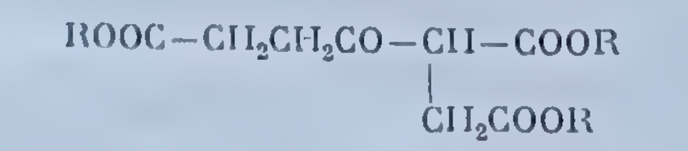


30



31

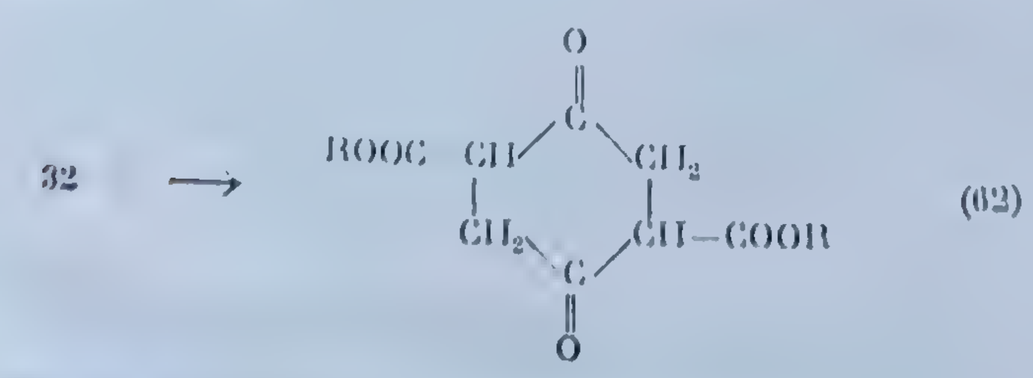
În c. de acest tip se formează numai compuși cu cicluri stabile de cinci și șase atomi de carbon. În caz că esterul dicarboxilic nu permite aceasta, ciclizarea poate fi precedată de o c. Claisen obișnuită. Un exemplu îl constituie c. esterului succinic. Ciclul de patru atomi fiind tensionat, esterul succinic suferă inițial o c. Claisen, ducînd la poliesterul **32** :



(61)

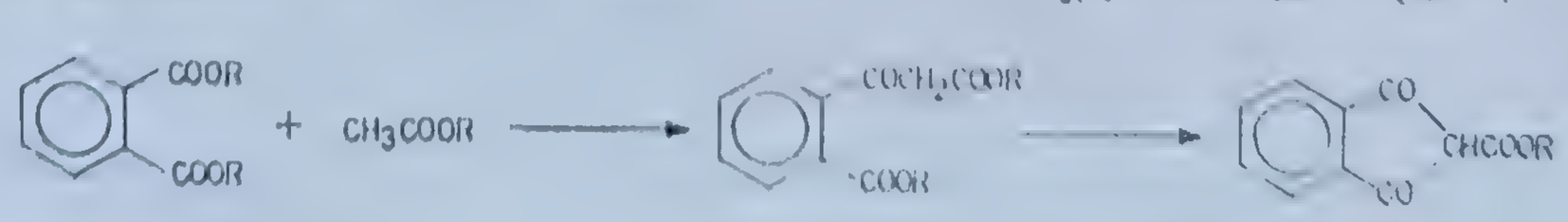
32

Esterul **32** are grupe COOR atît în pozițiile 1,6 cît și în pozițiile 1,7. Reacția (61) va fi urmată de o c. Dieckmann, ducînd la produsul cel mai stabil, dicetona cu inel de șase atomi :



(62)

Exemple similare reacțiilor (61) și (62) pot fi date și în c. de esteri diferiți. Astfel, esterul malic reacționează cu esterul acetic în primă fază pentru a forma produsul de c. Claisen **33**. Acesta suferă în continuare ciclizarea Dieckmann :

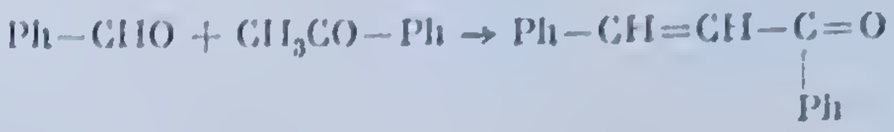


(63)

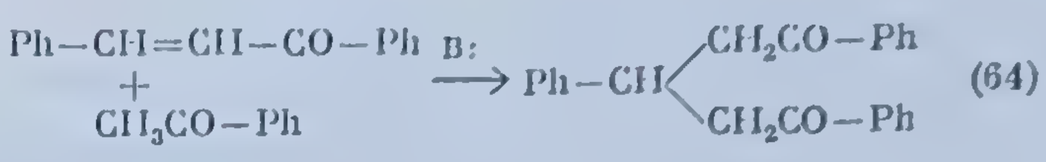
33

C. Dieckmann constituie o importantă metodă de ciclizare.

Reacția Michael. Adiția unei componente metilenice la o dublă legătură C=C conjugată cu o grupă carbonil (aldehidică, cetonică sau esterică) în prezență de baze este cunoscută sub denumirea de reacție Michael. Face parte din clasa reacțiilor de c., urmînd adesea c. aldolice și crotonice. Un exemplu de acest gen îl constituie c. benzaldehidei cu acetofenonă :



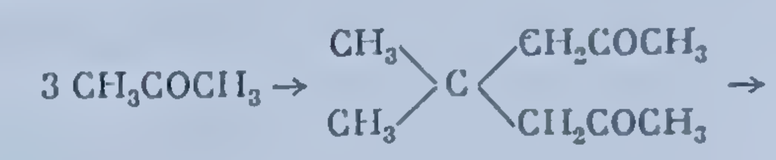
34



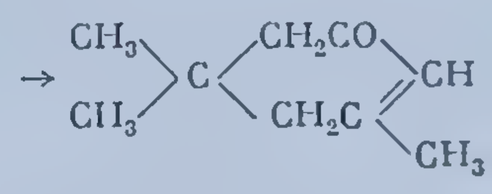
(64)

35

Tipul de c. pe care îl suferă benzaldehida cu acetofenona, pentru a da în final benzilidendiacetofenona **35**, este adesea referit la o c. trimoleculară a compușilor carbonilici pe care îl dau cu egală ușurință și cetonele. Astfel, acetona, în prezență de etoxid de sodiu, alături de alți produși, formează izoforona, **37** :

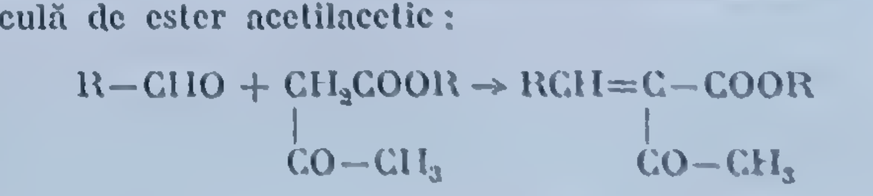


36



37

Reacția implică o c. crotonică cu formare de oxid de mesitil, urmată de o adiție Michael la aceasta din urmă, ducînd la produsul de c. trimoleculară, **36**. O c. crotonică intramoleculară a acestui compus conduce la **37**. Esterul acetilacetic în c. cu aldehide duce la esteri Hantzsch, **38**, utilizați în sinteze de 1,4-dihidropiridine. Intermediar rezultă un produs de c. crotonică, la a cărui dublă legătură se adiționează o nouă moleculă de ester acetilacetic :

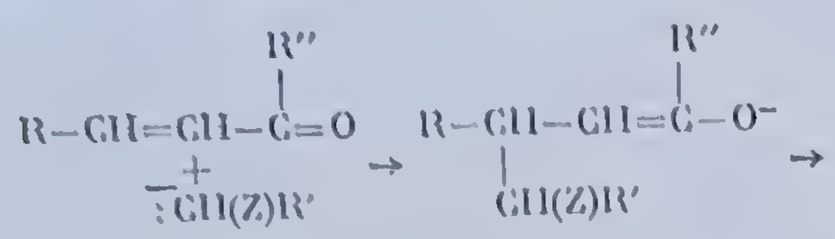


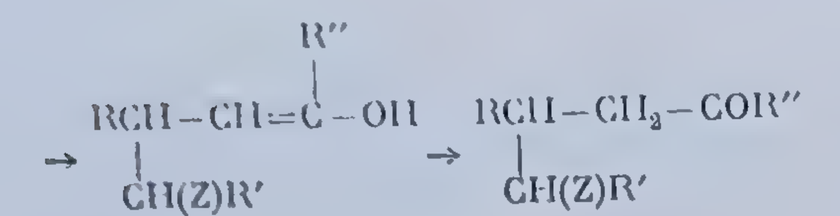
38

Mecanismul reacției Michael (5) implică în primă fază formarea unui carbanion din componenta metilenică :

$$CH_2(Z)R' + B: \rightleftarrows \overline{:}CH(Z)R' + BH^+ \qquad (65)$$

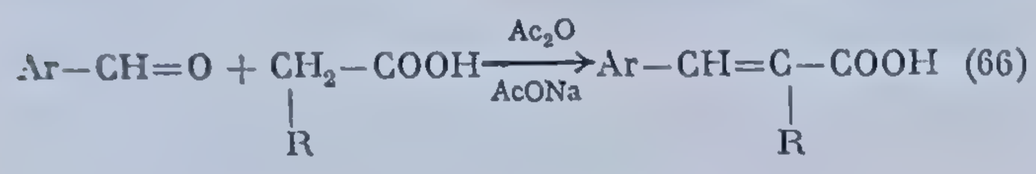
Carbanionul format se adiționează la capătul sistemului conjugat C=C—C=O. Protonarea anionului rezultat generează un enol, reacția aparînd ca o adiție în pozițiile 1,4 ale compusului carbonilic α, β-nesaturat. Enolul format trece în forma carbonilică tautomeră:





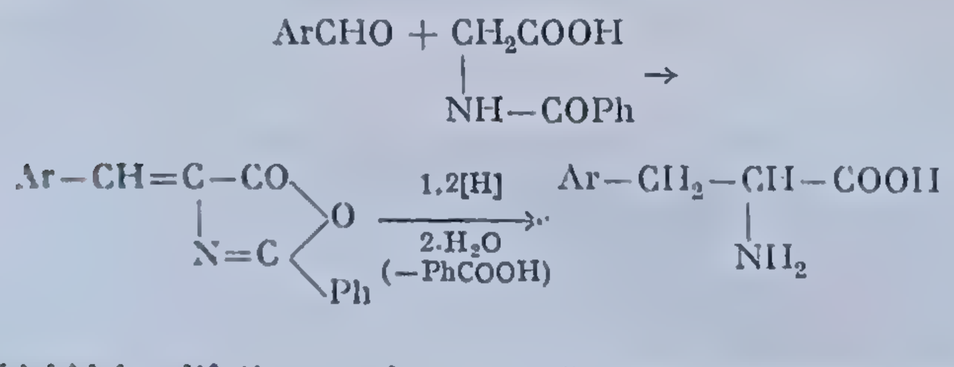
Alte exemple ale acestei reacții vor fi menționate în cadrul discuției stereochimiei reacțiilor de **c.**

C. *Perkin și reacții înrudite.* Încălzirea aldehidelor aromatice cu acizi carboxilici avînd o grupă metilenică CH_2 în α față de grupa carboxil, în prezență de anhidridă acetică și o bază (acetat de sodiu sau mai bine Na_2CO_3), duce la derivați de acid cinamic (W. H. Perkin, 1877):

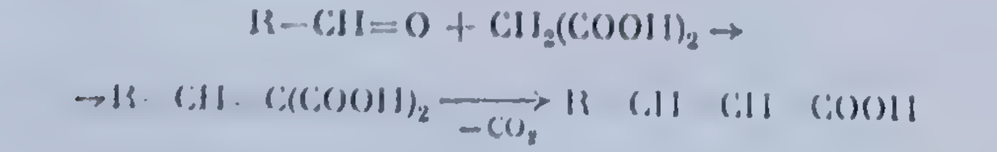


(66)

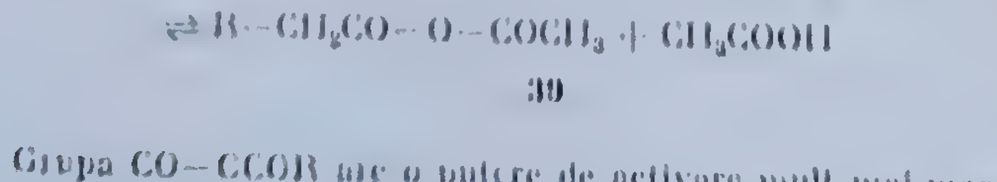
Reacția are numeroase aplicații în sinteza organică; ea constituie una din etapele sintezei Pschorr a fenantrenului. Aplicată în cazul benzoilglicocolului (acid hipuric; R=PhCO—NH), permite sinteza α-aminoacizilor prin metoda azlactonelor (Plöchl, 1883, Erlenmeyer, jr., 1892):



Aldehidele alifatice nu dau această reacție, datorită condițiilor mult prea energice în care aceasta are loc (condiții care sînt favorabile c. crotonice). Pentru obținerea acizilor alifatici α, β-nesaturați, similari acizilor cinamici, se poate folosi *reacția Knoevenagel*, constînd în tratarea unei aldehide alifatice cu acid malonic în prezența unei amine secundare sau terțiare (piperidină, dietilamină, piridină):

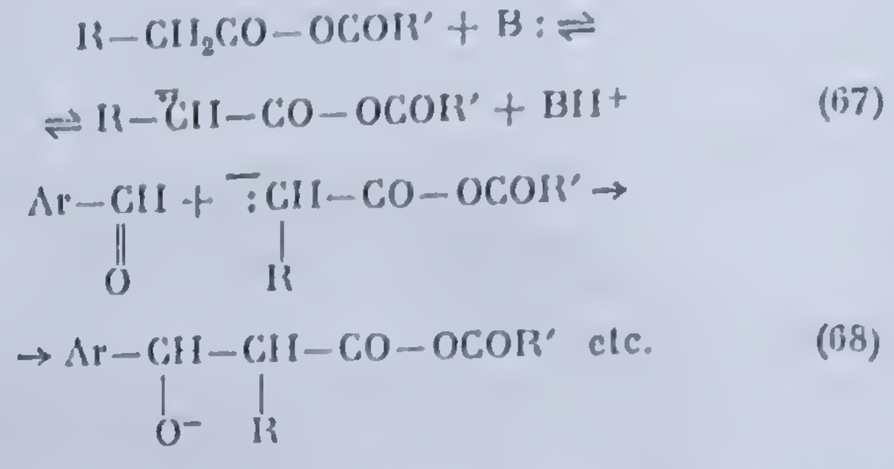


Produsul de c. format inițial se decarboxilează în condițiile de reacție. Mecanismul c. Perkin este similar c. aldolice și crotonice. Deoarece grupa carboxil liberă activează slab grupa metilenică vecină, este necesară prezența anhidridei acetice pentru formarea unei anhidride mixte, **39**:



39

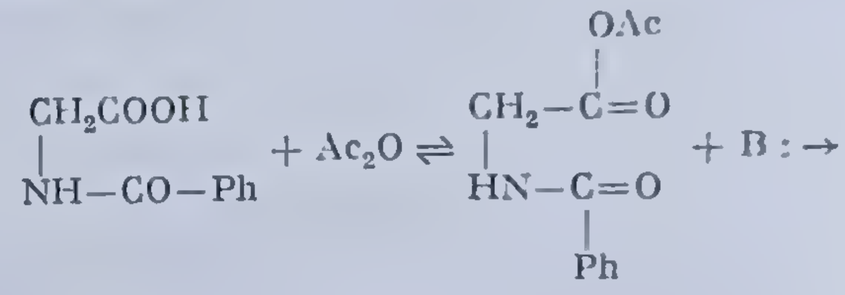
Grupa CO—CCOR are o putere de activare mult mai mare decît grupa carboxil, permițînd bazei să extragă un proton din α față de aceasta. Carbanionul format reacționează apoi normal cu grupa carbonil:



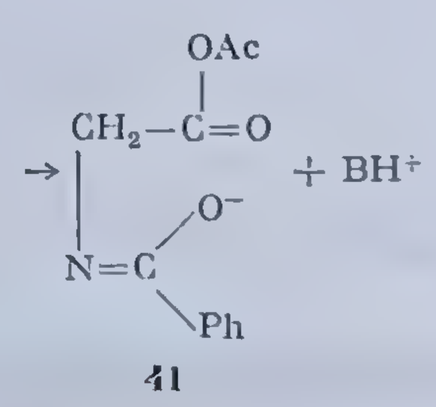
(67)

(68)

Formarea azlactonelor din aldehidele aromatice și acid hipuric implică în primă fază, de asemenea, o reacție cu anhidrida acetică:

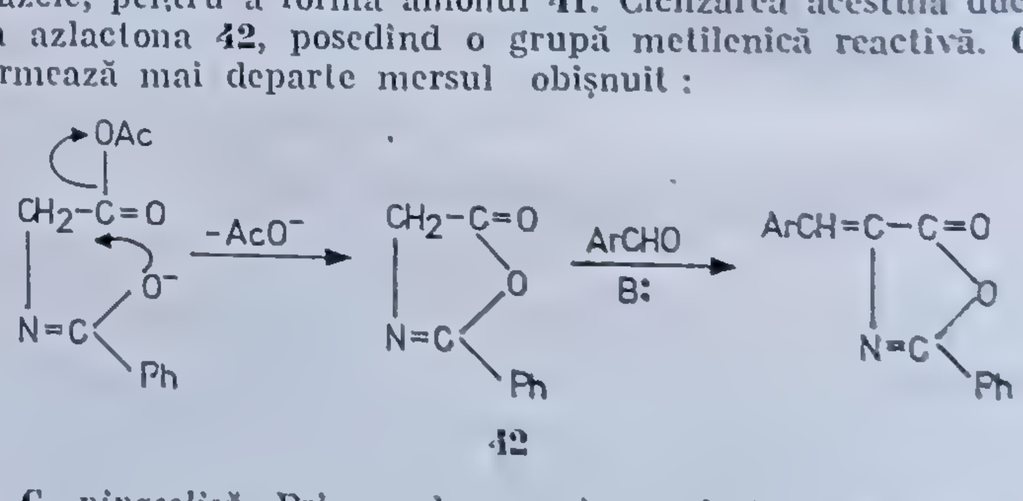


40



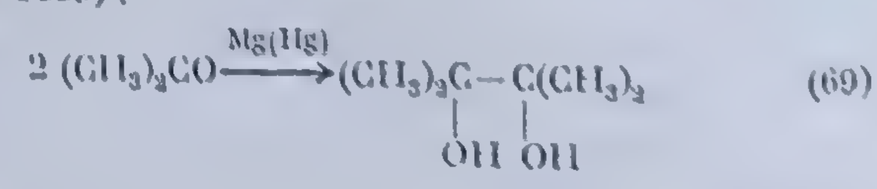
41

Anhidrida mixtă formată **40** este cea care reacționează cu bazele, pentru a forma anionul **41**. Ciclizarea acestuia duce la azlactona **42**, posedînd o grupă metilenică reactivă. **C.** urmează mai departe mersul obișnuit:



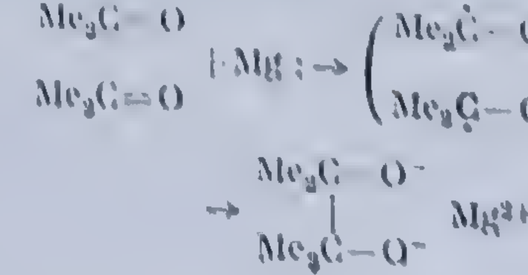
42

C. *pinacolică.* Prin reducerea incompletă a acetonei cu magneziu amalgamat se formează un glicol diterțiar, pinacolul (R. Fittig, 1859):



(69)

În mod similar, din benzofenonă se formează benzpinacolul, $Ph_2C(OH)C(OH)Ph_2$. Aldehidele alifatice nu pot fi reduse în acest mod. Cele aromatice și cele α, β-nesaturate, cel mai bine în prezență de cuplu cupru—zinc, se reduc la glicoli disecundari. Mecanismul c. pinacolice este înrudit cu mecanismul c. aciloinice:



Metalul transferă un singur electron compusului carbonilic, care trece într-un radical anion. Dimerizarea acestuia duce la alcoolatul pinacolului.

C. *Thorpe* (nitrilică). Tratarea nitrililor cu combinații ale metalelor alcaline cu amine secundare împiedicate steric (pentru evitarea adiției la grupa cian) duce la imino-nitrili :

$$R-CH_2-CN + (i\text{-}Pr)_2N:^-Li^+ \rightarrow R-\overline{C}H-CN + \underset{Li^+}{} + (i\text{-}Pr)_2NH$$

$$RCH_2C(\equiv N) + {}^-:CH(R)-CN \rightarrow RCH_2C(=N^-)-CH(R)-CN \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH_2C(=NH)-CH(R)-CN \qquad (70)$$

Reacția este similară c. Claisen. Aplicarea c. Thorpe la dinitrili alifatici constituie o variantă a c. Dieckmann :

$$(CH_2)_n(CH_2CN)(CN) \rightarrow (CH_2)_n(CH{-}CN)(C{=}NH) \qquad (71)$$

Selectivitatea reacțiilor de **c.**

Regioselectivitatea reacțiilor de **c.** se referă la componenta metilenică care se adiționează la grupa carbonil. Deși s-au formulat mai sus anumite reguli de **c.**, acestea vor fi rezumate și sistematizate în cele ce urmează.

(a) Grupa metilenică care se adiționează la o grupă carbonil sau similară acesteia (CN, C=C—C=O etc.) trebuie să fie întotdeauna vecină cu o grupă reactivantă. Această condiție este impusă de formarea unui carbanion stabil în mediu bazic (v. de exemplu **9**, **16**, **24**).

(b) Dacă un reactant posedă mai multe poziții care îndeplinesc condiția (a), produsul de **c.** va rezulta din carbanionul cel mai stabil. Pentru compuși care conțin o singură grupă reactivantă în moleculă, această condiție se poate exprima astfel : în cataliză bazică, o grupă CH_3 va fi mai reactivă în **c.** decît o grupă CH_2, iar aceasta mai reactivă decît o grupă CH, de exemplu :

$$R-COOEt + CH_3CO-CH_2CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow RCO-CH_2-COCH_2CH_3 + EtOH \qquad (72)$$

În caz că există mai multe grupe reactivante în moleculă, carbanionul cel mai stabil este cel cu posibilitățile de conjugare cele mai mari, astfel că ordinea de reactivitate menționată mai sus se poate inversa. Într-adevăr, în esterul acetilacetic, **c.** cu compuși carbonilici are loc în grupa CH_3 și nu în grupa CH_2.

(c) Într-o reacție de **c.** heterogenă între două componente diferite, fiecare dintre acestea putînd funcționa atît drept componentă metilenică cît și drept componentă carbonilică (esterică), adiția va avea loc la grupa carbonil cea mai reactivă. Regula a fost exemplificată mai sus în cazul **c.** aldehidelor cu cetone. C. aldolică dintre aceste componente are loc întotdeauna prin adiția grupei metilenice din cetonă la grupa carbonil din aldehidă, mult mai reactivă. De asemenea, **c.** Grignard a unui compus organo-magnezian cu esterul unui ceto-acid are loc la grupa carbonil cetonică și nu la grupa carbonil esterică :

$$Ph-CO-COOR + R'MgX \rightarrow$$
43

$$\rightarrow Ph-C(OMgX)(R')-COOR \qquad (73)$$

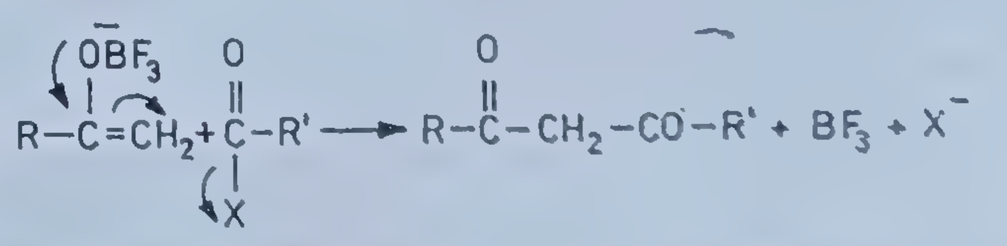
Adițiile la esterul fenilglioxilic **43** au loc în modul acesta. Reacția (73) a jucat un rol important în studiul stereochimiei reacțiilor de **c.** Ținînd seama de această regulă, se poate modifica regioselectivitatea normală a unei **c.**, prin modificarea reactivității grupelor implicate în proces. Astfel, **c.** (73) dintre o cetonă și un derivat de acid :

$$R-CO-CH_3 + X-CO-R' \rightarrow R-CO-CH_2-CO-R' + (HX) \qquad (74)$$

nu este posibilă în condițiile normale ale **c.** Claisen (mediu bazic). Reacția devine însă posibilă în prezența fluorurii de bor, folosind anhidride ale acizilor în locul esterilor (H. Meerwein). În aceste condiții, reactivitatea grupei cetonice este anihilată, prin formarea unui complex enolic **44** :

$$R-C(=O)-CH_3 + BF_3 \rightleftharpoons R-C(OBF_3^-)-CH_3 \rightleftharpoons R-C(OBF_3^-)-CH_2 + H^+$$
44

Înlocuirea grupei OR din ester cu o grupă cu proprietăți fugace mai bune permite reacția de **c.** a complexului **44** format :

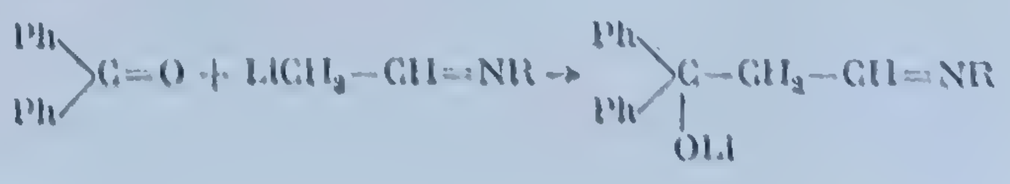


Un alt tip de exemplu de schimbare a regioselectivității unei **c.** aldolice heterogene a fost observat de G. Wittig. Iminele aldehidelor cu amiduri de litiu, de tipul diizopropilamidurii de litiu, formează combinații litice :

$$(i\text{-}Pr)_2N:^-Li^+ + CH_3-CH{=}NR \rightarrow$$

$$\rightarrow Li^{+-}:CH_2-CH{=}NR + (i\text{-}Pr)_2NH$$
45

Grupa C=NR este mult mai puțin electrofilă decît o grupă C=O, astfel că **45** nu prezintă tendința de a se adiționa la grupa iminică. Dacă în mediul în care este generat **45** se găsește o cetonă, **45** va da cu aceasta o **c.** de tip aldolic (**c.** aldolică inversă) :



(75)

Un amestec de benzofenonă și acetaldehidă, evident, va forma în mediu bazic numai aldolul, conform ecuației (17).

(d) Dacă pentru același centru electrofil concură mai multe centre carbanionice, **c.** are loc la centrul carbanionic cel mai reactiv. Regula se aplică în cazul dianionilor, cum ar fi dianionul derivînd de la esterul acetilacetic :

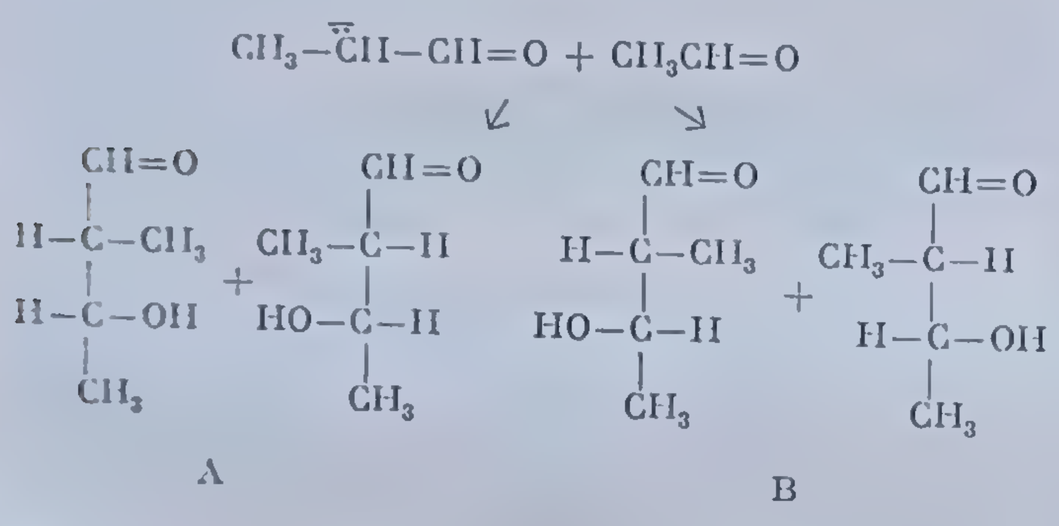
$$\bar{:}CH_2-CO-\overset{\ominus}{C}H-COOR$$

46

Centrul anionic din γ este mult mai puțin stabilizat prin conjugare decît este centrul din β. **C.** dianionului **46** vor avea în consecință loc în γ și nu în β, cum au de regulă loc.

Stereochimia reacțiilor de **c.**

În reacțiile de **c.** de tip aldolic, în produsul de **c.** se pot crea două centre de chiralitate, astfel că pot rezulta patru stereoizomeri, formînd două perechi de diasteroizomeri. Pentru exemplificare, se redă mai jos **c.** acetaldehidei cu carbanionul propionaldehidei :



Este necesar de a se distinge între cele două moduri de combinare a reactanților, ducînd fie la perechea A de diastereoizomeri, fie la perechea B. Aceasta, în primul rînd pentru faptul că în multe **c.** se formează numai una dintre cele două perechi de diastereoizomeri (v. de exemplu reacția (15)), iar în procesele enzimatice rezultă un singur izomer din cei patru posibili. După o propunere a lui R. Noyori (1981), mersul stereochimic al unei **c.** poate fi indicat folosind regula Cahn-Ingold-Prelog, pe de o parte, și modul de specificare a mersului stereochimic folosit în reacțiile pericielice, pe de altă parte. Aplicarea convenției Cahn-Ingold-Prelog la compuși carbonilici este arătată în figura 1 :

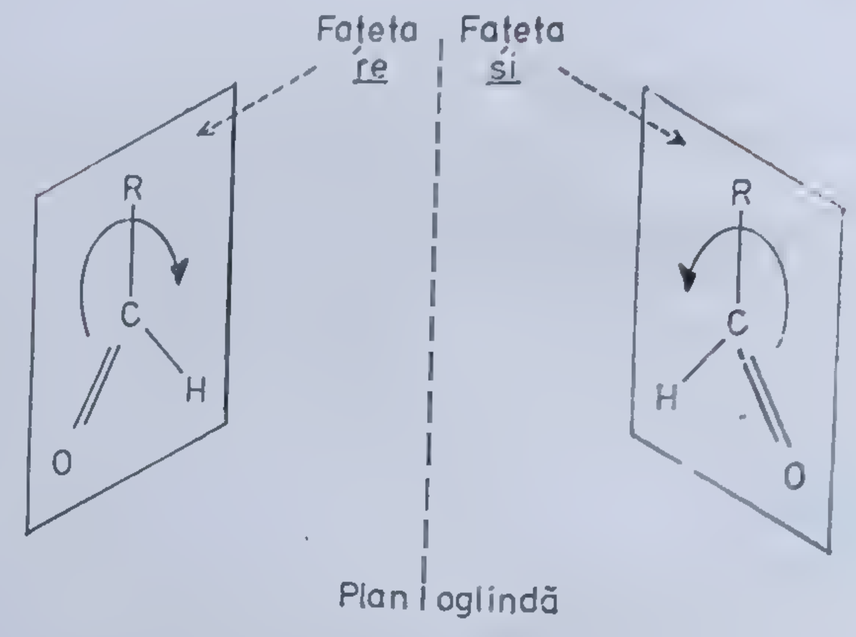


Fig. 1.

Compușii carbonilici avînd un plan de simetrie, planul legăturii C=O, desemnarea aranjării liganzilor în jurul atomului central va depinde de fațeta planului pe care o privim. În una din fațete, rangul substituenților poate descrește în sensul acelor ceasornicului, această fațetă fiind desemnată prin *re* (în loc de R, pentru compuși chirali). În cealaltă fațetă, orientarea va fi inversă și se desemnează prin *si* (în loc de S pentru compuși chirali). În mod similar se pot defini cele două fațete ale unui carbanion plan, cum sînt carbanionii derivați din compuși carbonilici. Modul de combinare a celor două componente dintr-o **c.** aldolică, aplicînd această convenție și ținînd seama de desemnarea mersului stereochimic al unei reacții periciclice, după R. Noyori, poate fi desemnat ca *re-re*-facial, *si-si*-facial, *re-si*-facial și *si-re*-facial. În catalize neenzimatice, în care rezultă ambii enantiomeri ai unui diastereoizomer, se poate folosi terminologia de **c.** homofacială (*re-re* sau *si-si*), respectiv **c.** heterofacială (*re-si* sau *si-re*). Redarea celor două moduri de **c.** dintre propionaldehidă și acetaldehidă este figurată în fig. 2. Faptul că adiția unui reactant nucleofil la o grupă carbonil din aldehide sau cetone poate decurge stereoselectiv a constituit o problemă a realizării sintezei asimetrice, sinteză ușor realizată de sistemele enzimatice din celulele vii. Primele observații în acest sens au fost făcute de McKenzie (1904) pe exemplul reacțiilor (72), în care R din **43** provine dintr-un alcool optic activ. Depinzînd de gradul de ecranare pe care îl realizează radicalul R din ester asupra uneia din fațetele

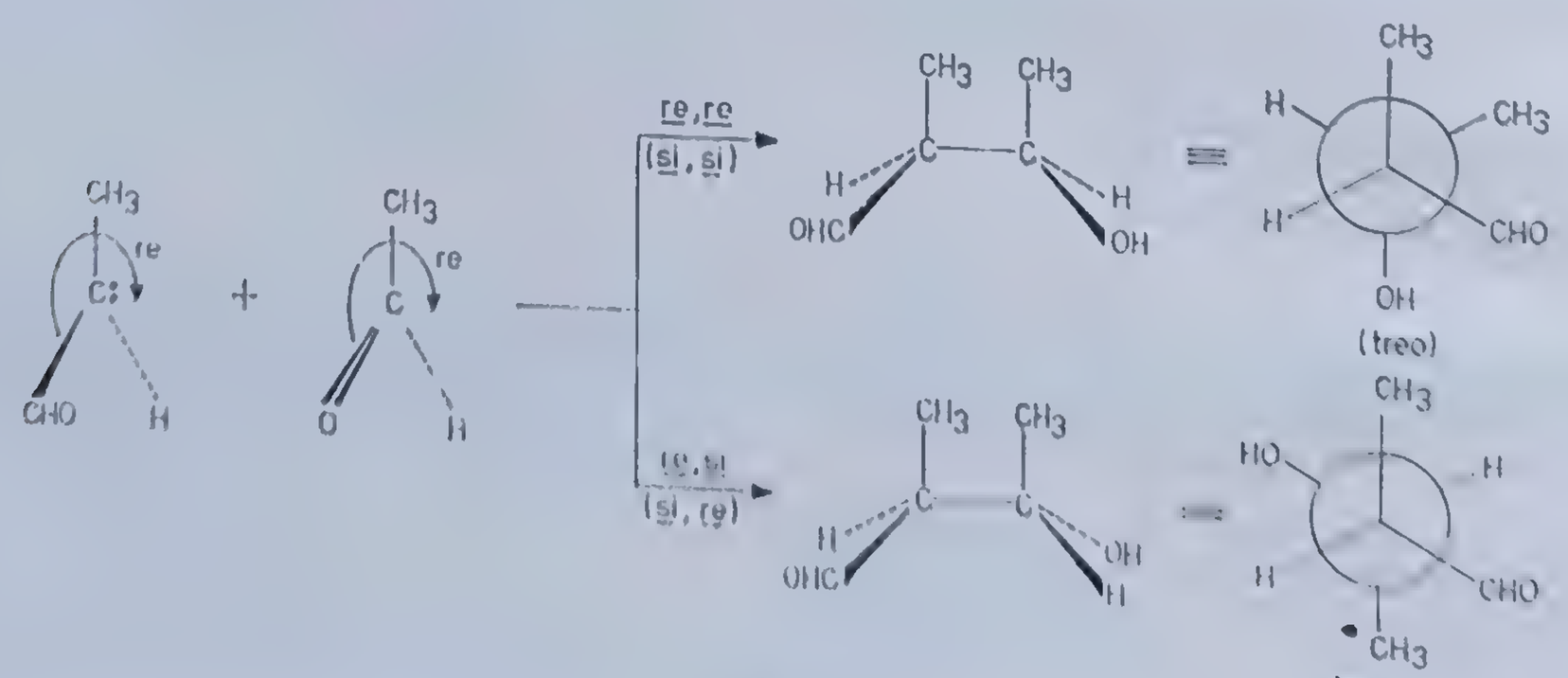
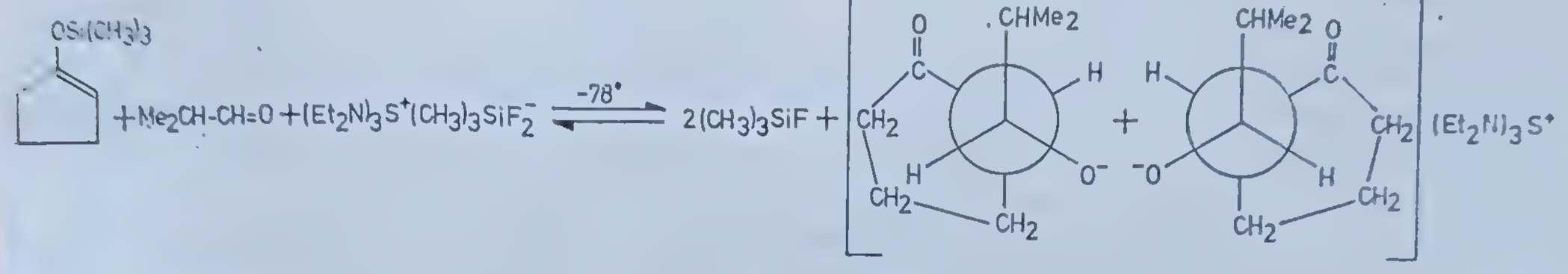


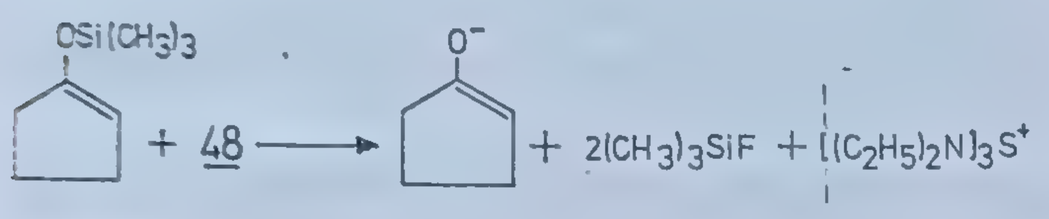
Fig. 2.

planului grupei carbonil, se pot obține excese dintr-unul din enantiomerii posibili ai acidului Eber (v. *Inducția asimetrică*; *Regula lui Cram*; *Regula lui Prelog*; *Sinteza asimetrică*). Se pot obține stereoselectivități înalte și în c. aldolică dintre doi reactanți achirali posedînd la centrul de reacție un centru de prochiralitate. Astfel, R. Noyori, I. Nishida și J. Sakata (1981) au arătat că tratarea trimetilsilileterilor formelor enolice ale unor compuși carbonilici simpli, ca de exemplu ciclopentanona, cu aldehide simple, cum este izobutiraldehida, în prezența difluorotrimetilsiliconatului de tris-(dimetilamino)sulfoniu, **48**, la temperaturi joase (— 78°C) dă exclusiv produsul de cuplare heterofacială (*re*, *si*, respectiv *si*, *re*), **49***a* și **49***b*:



48 **49a** **49b**

Echilibrul de mai sus este mult deplasat spre stînga. Atît trimetilfluorosilanul care rezultă cît și sarea **48** pot capta produsul c. primare (**49**) sub formă de silileteri, deplasînd echilibrul spre produsul de c. Rolul sării **48** constă în deplasarea echilibrului global și în generarea enolatului, necesar în c.:



Combinarea heterofacială specifică (denumită de Noyori și colab. și combinare eritrospecifică) se explică prin conformația stării de tranziție ducînd la produșii de c.. În starea de tranziție a c. aldolice (fig. 3), cei doi atomi de oxigen au o sarcină parțial negativă, ceea ce îi obligă să fie situați în *anti*:

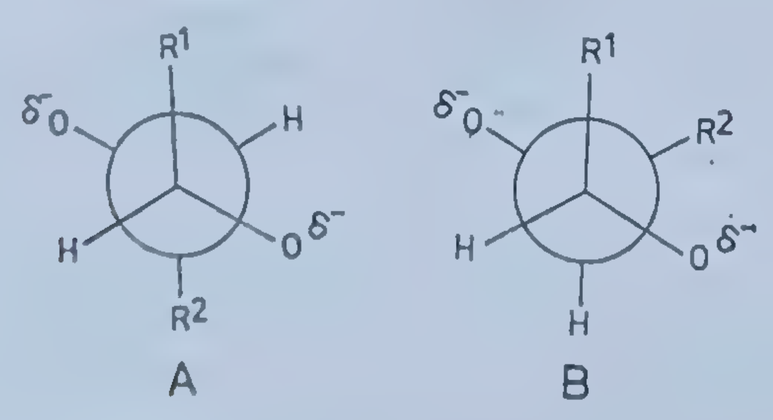


Fig. 3.

Lipsa repulsiilor gauche dintre grupele R vor favoriza stările de tranziție heterofaciale (*A*), în defavoarea celor homofaciale (*B*). Tehnicile de lucru moderne permit realizări de c. cu un grad mare de stereoselectivitate. Prin versatilitatea lor, reacțiile de c. constituie una dintre cele mai importante metode de creare a unor noi legături carbon-carbon.

Bibl.: Badea, P., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, ed. a II-a, Ed. Științifică, 1973, p. 536—545; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, ed. a VII-a, Ed. Didactică și Pedagogică, 1974; Hendrickson, J. B., Cram, D. J. și Hammond, G. S., *Chimie organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1070 (pp. 510-520; 522—524; 562—565; 568—560); Avram, Margareta, *Chimie organică*, Ed. Academiei R. S. România, 1083, vol. 1, pp. 104—105; 464—465; vol. 2, pp. 146—158; 297—300.

CONDENSATOR ELECTROLITIC, sistem de două armături (două plăci conductoare de același fel), aflate la potențiale *V* diferite, având sarcini *Q* de semn contrar și separate de un mediu dielectric, care are permitivitatea *D*, dată. Caracteristica de bază a condensatorului este capacitatea *C*, definită prin relația:

$$C = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{dQ}{dV}$$

și este numeric egală cu sarcina electrică (de pe o armătură) ce produce o diferență de potențial dintre plăci de 1 V:

1 farad (F) = 1 coulomb (C)/1 volt (V)

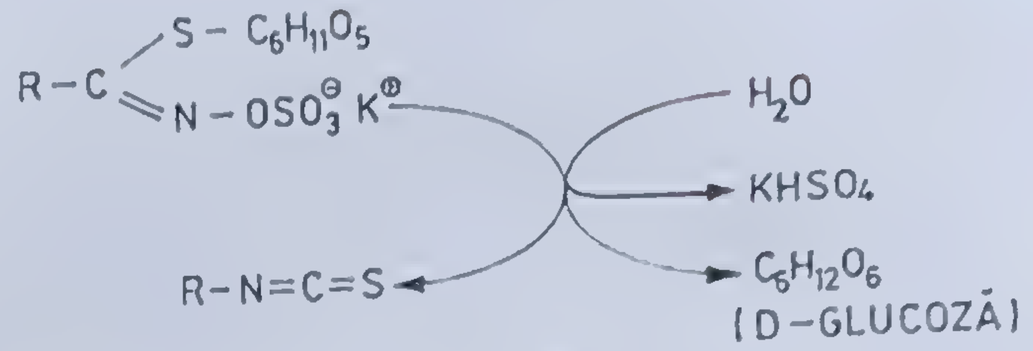
Capacitatea condensatorului plan-paralel, neglijînd efectele de margine, se calculează cu ecuația:

$$C = \frac{DS}{d},$$

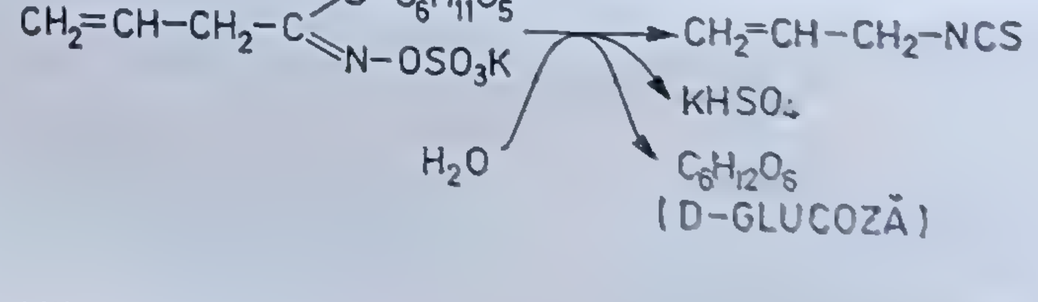
unde *C* este exprimată în F, suprafața *S* — în m², distanța *d* — în m, iar *D* este permitivitatea sau constanta dielectrică. Cei mai frecvent întîlniți sînt condensatorii în care între plăci se găsește o substanță electronic neconductoare (solidă sau lichidă). Atunci cînd aceasta este o soluție de electrolit, condensatorii se numesc electrolitici și se construiesc în numeroase variante. Deoarece toți condensatorii electrolitici sînt caracterizați printr-o valoare mare a raportului capacitate/volum (grație soluțiilor constructive), alegerea unuia sau a altuia din tipuri este determinată de cerințe legate de dimensiune, cost, masă, fiabilitate, dependență de temperatură și frecvență, factor de disipare, curent de scurgere ș.a. Cele mai larg utilizate condensatoare electrolitice sînt cele pe bază de folie de aluminiu, avantajoase din mai multe puncte de vedere; în primul rînd, un preț de cost mic al foliei de aluminiu (de vreo 40 de ori mai ieftin decît folia sau pulberea de tantal), apoi densitatea aluminiului care este de numai 2,7 g/cm³ față de 16 g/cm³, cît este cea a tantalului. De exemplu, c.e. de formă cilindrică, avînd înălțimea de ~150 cm și diametrul de ~75 cm, pot atinge o capacitate de 10^{-3} F, la 425 V. Pentru separarea electrozilor (a foliei de aluminiu rulate) se utilizează hîrtie poroasă, care reține, în pori, electrolitul. Grosimea și porozitatea hîrtiei și numărul de straturi rulate depind de diferența de potențial la care se utilizează condensatorul. Compoziția electrolitului și conductivitatea lui sînt, de asemenea, decisive. Soluția glicolică de borat alcalin, des utilizată, prezintă limitări termice (spre ~ — 25°C creșterea rezistivității generează o creștere nedorită de mare a factorului de disipare și o diminuare a capacității; limita superioară este de ~ 85°C). Apa care rezultă în urma esterificării (se dizolvă acid boric sau borat de etilenglicol) se poate volatiliza la temperaturi ridicate, rezultînd o modificare a compoziției electrolitului și o degradare paralelă a proprietăților acestuia. De aceea la temperaturi mai ridicate (> 85°C), se recomandă condensatori conținînd solvenți mai greu volatili și ermetizarea sistemului. Prelungirea vieții c.e. cu aluminiu se realizează prin stabilizarea filmului superficial de oxid. În general, condensatoarele cu aluminiu sînt singurele capabile de operare în domeniul de tensiune ce depășește 250 V. (Excepție fac

unele condensatoare cu folie de tantal, utilizabile pînă la 400 V.) Principalele avantaje ale **c.e.** cu folie de tantal constau în domeniul termic larg de utilizare, factori de disipare mai mici şi o mai bună anduranţă; stabilitatea chimică superioară a Ta_2O_3 conferă o fiabilitate superioară acestor **c.e.** Se poate recurge la electroliţi cu conductivitate superioară, iar permitivitatea Ta_2O_3 este 27, faţă de 8,5 a Al_2O_3. Proprietăţile fizico-mecanice ale Ta permit utilizarea unor folii de 0,5 μm, de 5—8 ori mai subţiri decît la Al. Condensatori cu maximă eficienţă volumică a capacităţii se obţin prin sinterizarea pulberii de tantal de mare puritate şi avînd dimensiunea particulelor de ordinul micronilor. Sinterizarea se efectuează în apropierea temperaturii de 2 000°C, în vid înaintat. După sinterizare, masa poroasă de tantal se anodizează şi se impregnează cu un electrolit adecvat.

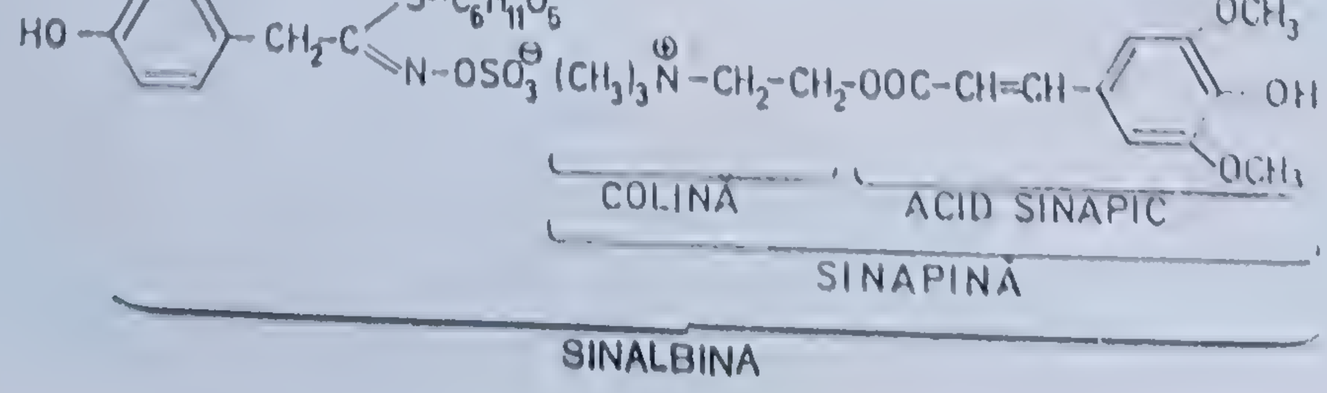
CONDIMENTE, aditivi alimentari caracterizaţi prin efect stimulator asupra tubului digestiv şi în general asupra digestiei. Acţiunea stimulatoare a **c.** se exercită pe mai multe căi. Iniţial, **c.,** prin mirosul sau aroma lor, produc o stimulare olfactivă. Aceasta declanşează o secreţie salivară indirectă, uneori şi una lacrimară. Apoi, la contactul cu receptorul gustativ, **c.,** prin gustul lui specific, care poate fi sărat (sarea fiind şi ea un **c.**), iute, înţepător sau arzător, determină o salivaţie abundentă. Senzaţia produsă este neiritativă. Ea se resimte nu numai la nivelul lingual ci şi în stomac, unde **c.** produce o stimulare a secreţiei gastrice. **C.** se manifestă de asemenea ca acceleratori ai tranzitului intestinal, avînd totodată şi un efect antiseptic limitat. **C.** sînt din acest motiv conservanţi alimentari. În acest, sens menţionăm un **c.** greu de definit compoziţional şi care nu poate fi adăugat după gust în timpul consumului: fumul. Fumul folosit în conservarea cărnii şi slăninei îşi datoreşte proprietăţile de condimentare derivaţilor fenolici pe care îi conţine. Obţinerea fumului de uz alimentar necesită o combustie aparte, în care oxidarea lemnului este menţinută la nivelul minim de sursă de energie pentru degradarea termică (distilarea uscată) a ligninei pe care o transformă în derivaţi fenolici cu structură mai simplă. Deşi este considerat de obicei un **c.** gazos, fumul este în realitate un aerosol condimentar. De regulă, **c.** sînt materiale de origine vegetală, ale căror proprietăţi sînt determinate de mai multe substanţe (de obicei înrudite). Cele mai comune **c.** sînt produse de următoarele plante: muştarul alb (*Sinapis alba*), muştarul negru (*Sinapis nigra*), hreanul (*Cochelaria armoracia*), ardeiul (*Capsicum annuum, fastigiatum şi fructescens*), usturoiul (*Allium sativum*), ceapa (*Allium cepa*), piperul (*Piper niger* şi *longum*), betelul (*Piper betel*) şi *Zingiber officinale.* Mult întrebuinţate în Europa sînt muştarul alb, muştarul negru şi hreanul, toate din familia cruciferelor, plante cunoscute pentru gustul lor în general iute şi uneori picant. Efectele de condimentare ale acestor plante sînt determinate de compuşi caracteristici precum şi de unele enzime. Este vorba în primul rînd despre tioglicozide, compuşi cu o reactivitate deosebită, care, sub influenţa enzimelor vegetale sînt transformaţi în glucoză, sulfat acid de potasiu şi senevoli. Aceştia din urmă sînt de fapt adevăraţii compuşi cu efect de condimentare. Producerea senevolilor are loc la strivirea celulelor, cînd mirozinazele determină hidroliza transpozitivă a tioglicozizilor:



După cum se observă din schema desfăşurării procesului, au loc concomitent două tipuri de transformări chimice: o hidrolază şi o izomerizare (transpoziţia Lossen). Aceasta îndreptăţeşte considerarea unei mirozinaze, în acelaşi timp şi ca o hidrolază şi ca o izomerază. În privinţa senevolilor, compuşi activi pentru calitatea de **c.,** aceştia se caracterizează prin miros înţepător, foarte adesea şi lacrimogen. Sînt iritanţi tegumentari (cu atît mai mult ai mucoasei linguale mai sensibile) şi stimulează secreţia salivară şi gastrică, devenind la doze mari paralizanţi ai sistemului nervos. De la muştar, atît alb cît şi negru, se consumă boabele, din care se face o pastă căreia i se adaugă de obicei sare. În acest fel se realizează un **c.** mixt, de mare valoare gustativă. Boabele de muştar se mai adaugă, în dublă calitate, de **c.** şi conservant, unor preparate alimentare, din care menţionăm murăturile, cărora le conferă o aromă deosebită şi un gust picant, determinînd un anumit curs al fermentaţiei, deoarece senevolii sînt inhibitori selectivi ai unor populaţii microbiene care de obicei contaminează fermentaţia prin care se formează murăturile. În ceea ce priveşte hreanul, de la acesta se întrebuinţează rădăcina mărunţită în prealabil. Acesteia i se adaugă o soluţie de clorură de sodiu, şi uneori oţet, obţinîndu-se un **c.** mixt. Hreanul şi muştarul negru conţin un tioglicozid numit (după muştarul negru) sinigrină, prin a cărui hidroliză transpozitivă cu mirozinaza corespunzătoare obţinîndu-se senevolul derivat, numit alil-senevol:

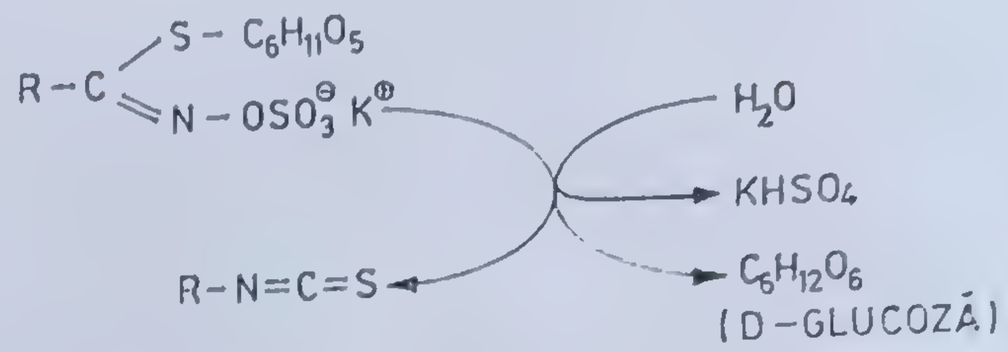


Alil-senevolul are toate însuşirile enumerate ale senevolilor, acestea fiind mai accentuate datorită structurii alilice întîlnite şi la alte **c.** Aceeaşi structură alilică o are şi sulfura de alil $(CH_2=CH-CH_2)_2S$, un alt compus prezent în hrean şi de asemenea răspunzător de calităţile sale de **c.** Compusul care determină proprietăţile de condimentare ale muştarului alb (*Sinapis alba*) este numit sinalbină. În acest compus, făcînd excepţie de la regula structurală a tioglicozizilor, cationul K^+ este înlocuit cu un cation organic, sinapina, adică esterul acidului sinapic cu colina:

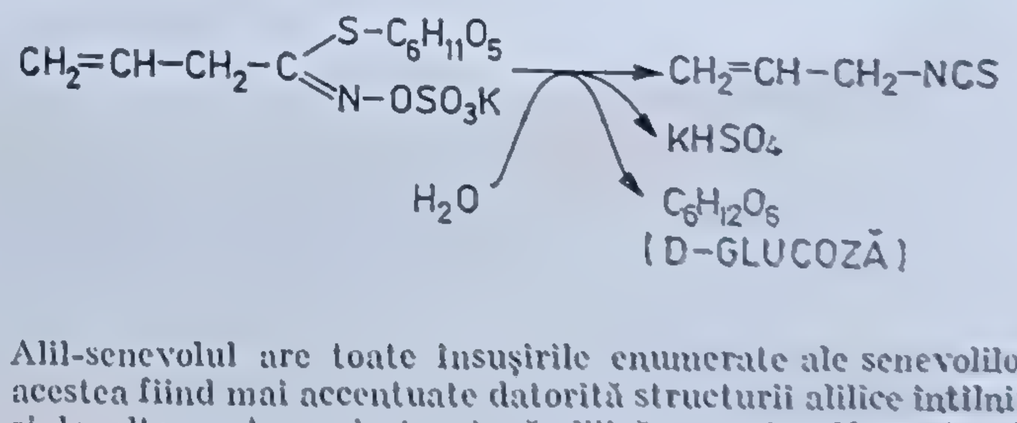


unele condensatoare cu folie de tantal, utilizabile pînă la 400 V.) Principalele avantaje ale c.e. cu folie de tantal constau în domeniul termic larg de utilizare, factori de disipare mai mici şi o mai bună anduranţă; stabilitatea chimică superioară a Ta_2O_3 conferă o fiabilitate superioară acestor c.e. Se poate recurge la electroliţi cu conductivitate superioară, iar permitivitatea Ta_2O_3 este 27, faţă de 8,5 a Al_2O_3. Proprietăţile fizico-mecanice ale Ta permit utilizarea unor folii de 0,5 μm, de 5—8 ori mai subţiri decît la Al. Condensatori cu maximă eficienţă volumică a capacităţii se obţin prin sinterizarea pulberii de tantal de mare puritate şi avînd dimensiunea particulelor de ordinul micronilor. Sinterizarea se efectuează în apropierea temperaturii de 2 000°C, în vid înaintat. După sinterizare, masa poroasă de tantal se anodizează şi se impregnează cu un electrolit adecvat.

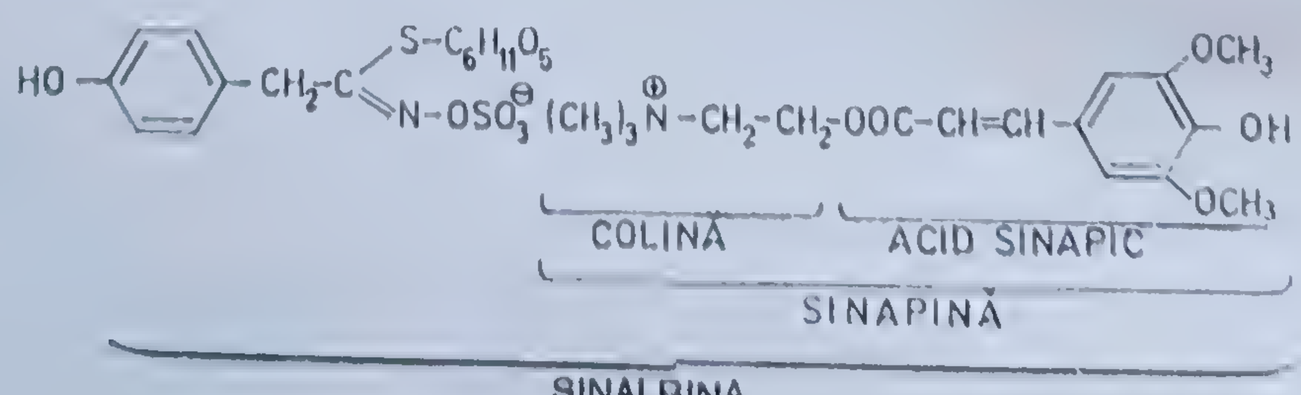
CONDIMENTE, aditivi alimentari caracterizaţi prin efect stimulator asupra tubului digestiv şi în general asupra digestici. Acţiunea stimulatoare a c. se exercită pe mai multe căi. Iniţial, c., prin mirosul sau aroma lor, produc o stimulare olfactivă. Aceasta declanşează o secreţie salivară indirectă, uneori şi una lacrimară. Apoi, la contactul cu receptorul gustativ, c., prin gustul lui specific, care poate fi sărat (sarea fiind şi ea un c.), iute, înţepător sau arzător, determină o salivaţie abundentă. Senzaţia produsă este neiritativă. Ea se resimte nu numai la nivelul lingual ci şi în stomac, unde c. produce o stimulare a secreţiei gastrice. C. se manifestă de asemenea ca acceleratori ai tranzitului intestinal, avînd totodată şi un efect antiseptic limitat. C. sînt din acest motiv conservanţi alimentari. În acest, sens menţionăm un c. greu de definit compoziţional şi care nu poate fi adăugat după gust în timpul consumului: fumul. Fumul folosit în conservarea cărnii şi slăninei îşi datoreşte proprietăţile de condimentare derivaţilor fenolici pe care îi conţine. Obţinerea fumului de uz alimentar necesită o combustie aparte, în care oxidarea lemnului este menţinută la nivelul minim de sursă de energie pentru degradarea termică (distilarea uscată) a lignineі pe care o transformă în derivaţi fenolici cu structură mai simplă. Deşi este considerat de obicei un c. gazos, fumul este în realitate un aerosol condimentar. De regulă, c. sînt materiale de origine vegetală, ale căror proprietăţi sînt determinate de mai multe substanţe (de obicei înrudite). Cele mai comune c. sînt produse de următoarele plante: muştarul alb (*Sinapis alba*), muştarul negru (*Sinapis nigra*), hreanul (*Cochelaria armoracia*), ardeiul (*Capsicum annuum, fastigiatum şi fructescens*), usturoiul (*Allium sativum*), ceapa (*Allium cepa*), piperul (*Piper niger* şi *longum*), betelul (*Piper betel*) şi *Zingiber officinale*. Mult întrebuinţate în Europa sînt muştarul alb, muştarul negru şi hreanul, toate din familia cruciferelor, plante cunoscute pentru gustul lor în general iute şi uneori picant. Efectele de condimentare ale acestor plante sînt determinate de compuşi caracteristici precum şi de unele enzime. Este vorba în primul rînd despre tioglicozide, compuşi cu o reactivitate deosebită, care, sub influenţa enzimelor vegetale sînt transformaţi în glucoză, sulfat acid de potasiu şi senevoli. Aceştia din urmă sînt de fapt adevăraţii compuşi cu efect de condimentare. Producerea senevolilor are loc la strivirea celulelor, cînd mirozinazele determină hidroliza transpozitivă a tioglicozizilor:



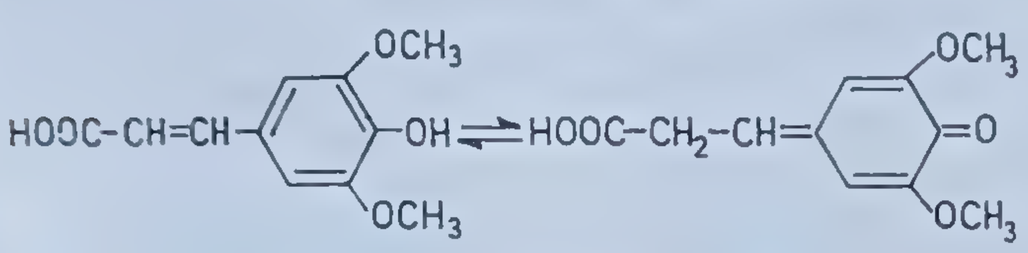
După cum se observă din schema desfăşurării procesului, au loc concomitent două tipuri de transformări chimice: o hidrolază şi o izomerizare (transpoziţia Lossen). Aceasta îndreptăţeşte considerarea unei mirozinaze, în acelaşi timp şi ca o hidrolază şi ca o izomerază. În privinţa senevolilor, compuşi activi pentru calitatea de c., aceştia se caracterizează prin miros înţepător, foarte adesea şi lacrimogen. Sînt iritanţi tegumentari (cu atît mai mult ai mucoasei linguale mai sensibile) şi stimulează secreţia salivară şi gastrică, devenind la doze mari paralizanţi ai sistemului nervos. De la muştar, atît alb cît şi negru, se consumă boabele, din care se face o pastă căreia i se adaugă de obicei sare. În acest fel se realizează un c. mixt, de mare valoare gustativă. Boabele de muştar se mai adaugă, în dublă calitate, de c. şi conservant, unor preparate alimentare, din care menţionăm murăturile, cărora le conferă o aromă deosebită şi un gust picant, determinînd un anumit curs al fermentaţiei, deoarece senevolii sînt inhibitori selectivi ai unor populaţii microbiene care de obicei contaminează fermentaţia prin care se formează murăturile. În ceea ce priveşte hreanul, de la acesta se întrebuinţează rădăcina mărunţită în prealabil. Acesteia i se adaugă o soluţie de clorură de sodiu, şi uneori oţet, obţinîndu-se un c. mixt. Hreanul şi muştarul negru conţin un tioglicozid numit (după muştarul negru) sinigrină, prin a cărui hidroliză transpozitivă cu mirozinaza corespunzătoare obţinîndu-se senevolul derivat, numit alil-senevol:



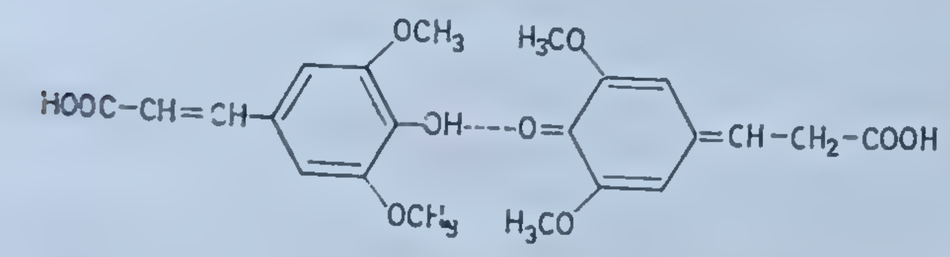
Alil-senevolul are toate însuşirile enumerate ale senevolilor, acestea fiind mai accentuate datorită structurii alilice întîlnite şi la alte c. Aceeaşi structură alilică o are şi sulfura de alil $(CH_2=CH-CH_2)_2S$, un alt compus prezent în hrean şi de asemenea răspunzător de calităţile sale de c. Compusul care determină proprietăţile de condimentare ale muştarului alb (*Sinapis alba*) este numit sinalbină. În acest compus, făcînd excepţie de la regula structurală a tioglicozizilor, cationul K^+ este înlocuit cu un cation organic, sinapina, adică esterul acidului sinapic cu colina:



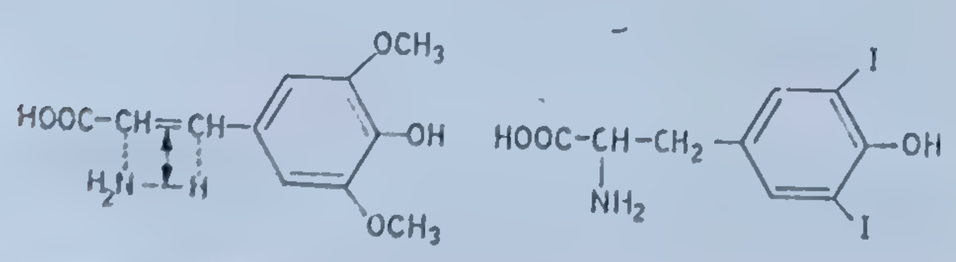
Componenta neurostimulatoare nu se găseşte numai în această formă în muştarul alb. Foarte abundentă, ea se găseşte în uleiul de muştar sub forma iodurii de sinapiniu. Prezenţa iodului nu este întîmplătoare, el constituind un caz de complementarism fiziologic, deoarece este un compensator al efectului guşogen al crucifercelor (în special prin goitrină). În sfîrşit, remarcăm pentru sinapină, prezenţa a două structuri chimice deosebite : este vorba de structura acrilică a acidului care esterifică colina, pe de o parte, şi de structura *p*-hidroxifenilică a substituentului acestui acid, pe de altă parte (vezi formula). Această structură *p*-hidroxifenilică are rolul să prevină distrugerea legăturii duble prin polimerizare, menţinînd în compus o structură cu utilitate dublă : de e. şi de agent antimicrobian. Prevenirea polimerizării legăturii duble din acidul sinapic se realizează prin doi factori, şi anume : existenţa unui hidroxil fenolic (cunoscut ca inhibitor al polimerizării) şi existenţa a două structuri limită ale acidului sinapic, una dintre ele fiind lipsită de legătură dublă, probabilitatea participării acesteia la o eventuală polimerizare scăzînd proporţional cu probabilitatea ei de existenţă :



Un efect de stabilizare se produce şi datorită existenţei concomitente a celor două structuri, întrucît sistemul format prin asocierea lor este un sistem de tip chinhidronic, caracterizat printr-o stabilitate superioară stabilităţilor individuale ale componentelor. De altfel se cunosc numeroase sisteme naturale de tip chinhidronic, cel menţionat avînd un aspect particular prin aceea că este deschis (adică legat prin legătură de hidrogen numai la una din extremităţi) şi prin urmare fără posibilitatea migrării atomului de hidrogen fenolic la atomul de oxigen chinonic :



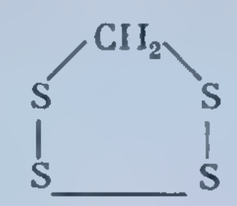
Datorită celor doi constituenţi metoxil din poziţiile *orto* faţă de hidroxil şi respectiv carbonil, nucleele benzenice adoptă o poziţie perpendiculară :



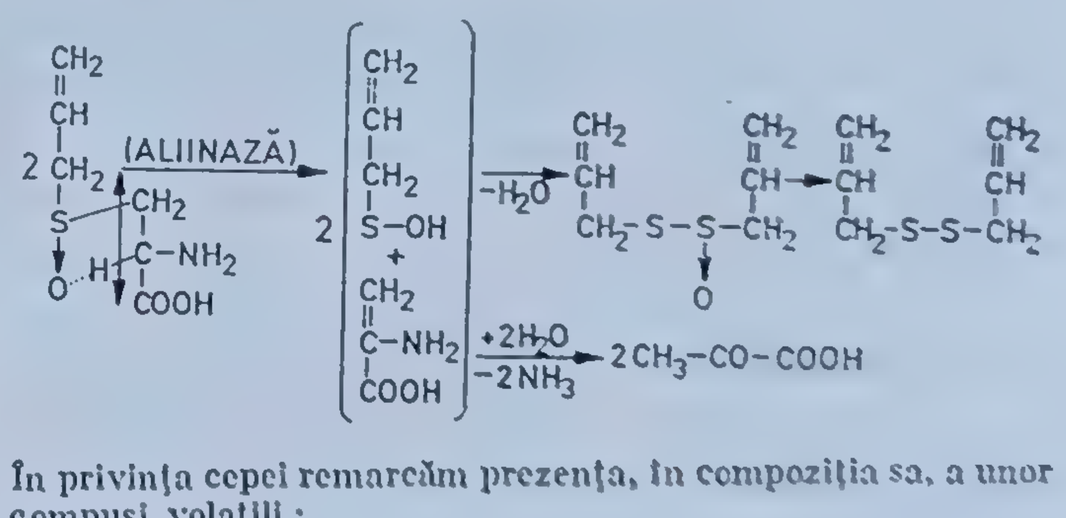
Se observă posibilitatea transformării acidului sinapic într-un derivat asemănător tirozinei prin intervenţia unei amoniac-ligaze. De asemenea, cei doi substituenţi metoxil mimează iodul din tirozină. Un alt grup de e. mult întrebuinţate şi apreciate pentru aroma şi posibilităţile lor conservante sînt cele preparate din plantele familiei *Alliaceae*. Cele mai cunoscute sînt usturoiul (*Allium sativum*) şi ceapa (*Allium cepa*). Substanţele care determină efectul de condimentare sînt tot compuşi cu sulf, uneori fiind vorba chiar de compuşi comuni, cum este cazul hreanului, pe de o parte, şi a cepei şi usturoiului, pe de altă parte, care conţin toţi trei dialil sulfură. Ambele sînt folosite împreună cu un e. auxiliar (clorura de sodiu) care, pe lîngă rolul strict de condimentare, îl mai are şi pe acela de a grăbi, prin şoc osmotic, eliberarea din celule a componentelor cu activitate specifică. Pentru ceapă se mai adaugă un al doilea e. auxiliar, oţetul, atunci cînd se prepară unele mîncăruri (salate) sau cînd se urmăreşte conservarea (ceapă murată sau arpagic murat). Deşi se realizează un larg sortiment de condimente mixte cu aceste două plante, ele se folosesc foarte des şi singure, datorită concentraţiei de substanţe condimentare. Apariţia mirosului şi gustului la ceapă şi usturoi este o problemă complexă, deoarece sînt determinate de mai multe substanţe din compoziţia lor, dintre care unele se formează numai la ruperea ţesuturilor vegetale, atunci cînd planta este consumată. Astfel, pentru usturoi, se cunosc, pe lîngă mercaptanii corespunzători, sulfuri şi polisulfuri alilice ale seriei de mai jos :

$(CH_2=CH)_2S$	divinil sulfură
$(CH_2=CH-CH_2)_2S$	dialil sulfură
$(CH_2=CH-CH_2)_2S_2$	dialil disulfură
$(CH_2=CH-CH_2)_2S_3$	dialil trisulfură
$(CH_2=CH-CH_2)_2S_4$	dialil tetrasulfură.

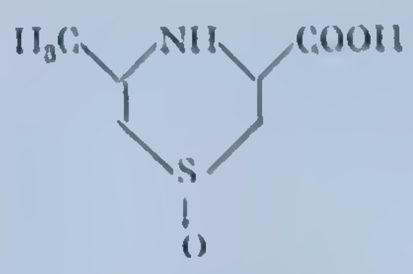
Ultimul compus (dialil tetrasulfura) este asemănător cu un alt compus cu gust iute care constituie o aromă apreciată, metilentetrasulfura ciclică prezentă în ciupercile comestibile cărora le comunică gustul lor specific :



Apariţia mirosului şi gustului la usturoi este legată însă şi de substanţe inodore prin a căror transformare apar compuşi odoranţi. Aceasta este situaţia aliinei inodore care sub acţiunea aliinazei suferă o scindare complicată, din care, în final, pe lîngă alţi produşi, apar dialil sulfura şi alil mercaptanul, compuşi care determină mirosul usturoiului. Schema procesului este următoarea :

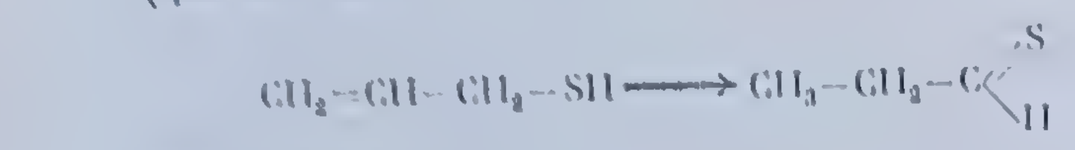


În privinţa cepei remarcăm prezenţa, în compoziţia sa, a unor compuşi volatili :

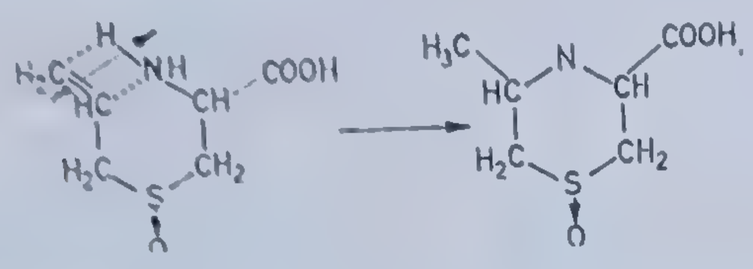
$(CH_2=CH-CH_2)_2S$	dialil sulfură
$CH_3-CH_2-C(=S)-H$	tioaldehidă propionică
HSCN	acid rodanhidric
	cicloalilină

Este remarcabilă existenţa HSCN, care este un acid puternic (practic de tăria acidului clorhidric) cu reactivitate pronunţată. Prezenţa lui în ceapă nu trebuie privită ca rezultatul acţiunii unei enzime similare rodanazei salivare, ci mai

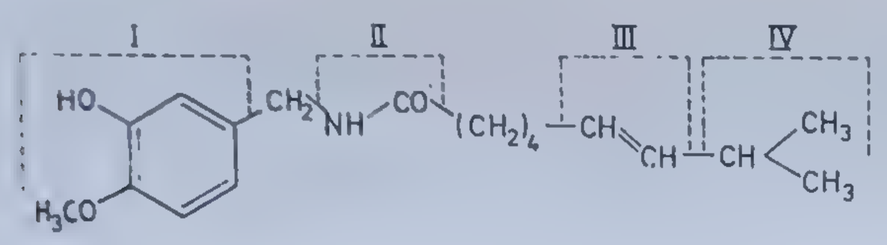
curînd ca un precursor al senevolilor. Asupra tioaldehidei propionice, se impun două observaţii: 1) ea provine din *n*-propil mercaptan prin dehidrogenare enzimatică şi 2) tioaldehida propionică fiind izomerul alil mercaptanului, formarea sa din acesta este posibilă printr-un proces de izomerizare (spontană sau enzimatică):



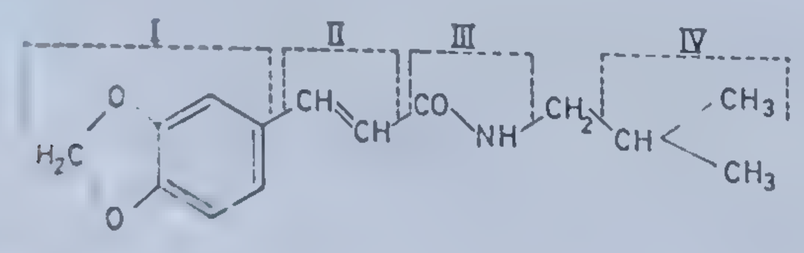
Cicloaliina este rezultatul unui proces de ciclizare de tipul:



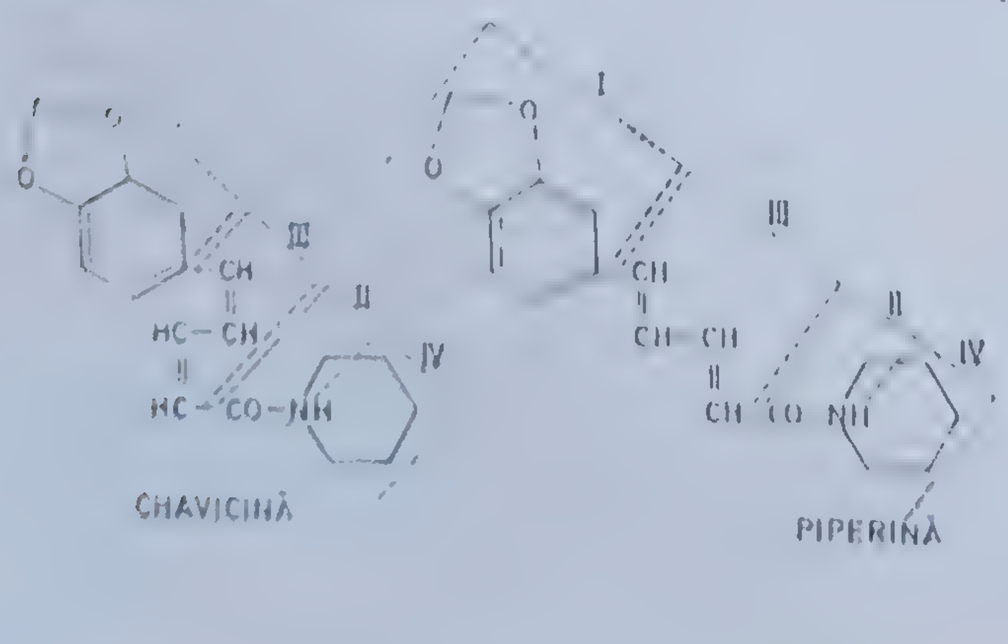
Formarea acestui iminoacid saturat ar putea fi considerată o reacţie secundară de eliminare a aliinei, căci cicloaliina nu participă la structura peptidică. Reacţia aceasta reprezintă o adiţie a unui derivat al amoniacului la o structură vinilică. O a doua categorie de c. o reprezintă cele din clasa derivaţilor pirocatechinei. Din această categorie fac parte c. conţinute în *Capsicum annuum, fastigiatum* şi *frustescens, Zingiber officinale, Piper niger* şi *longum* şi *Piper betel*. *Capsicum annuum* (ardeiul iute) şi varietăţile sale conţin o substanţă numită capsaicină care determină gustul iute şi care are următoarea structură:



Se observă existenţa în această moleculă a 4 elemente de structură: I — o unitate pirocatechinică substituită; II — o legătură amidică, III — o legătură dublă şi IV — un radical izopropil. Aceste elemente de structură se regăsesc şi la alte substanţe. Astfel, insecticidul natural fagaramida având structura:



prezintă toate cele 4 elemente din structură, cele două din mijloc fiind inversate. În ambele situaţii, gruparea carboxil este ataşată direct sau indirect legăturii duble. Înrudită cu acest c. (capsaicina din ardeiul iute) este şi grupa substanţelor cu gust arzător din piper. În principal este vorba de două componente: piperina şi chavicina, având formulele:



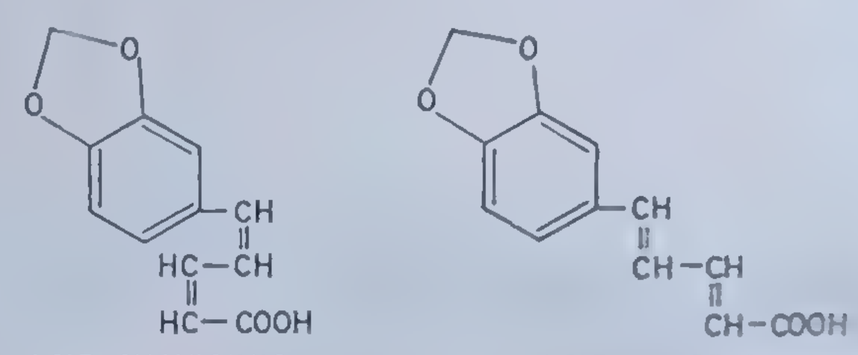
Cele două substanţe conservă cele 4 tipuri de elemente structurale, însă cu unele mici modificări.

I — unitatea pirocatechinică este protejată prin combinarea cu aldehida formică;
II — legătura amidică se formează cu o amină ciclică: piperidina;
III — legătura dublă se repetă, unitatea nesaturată extinzîndu-se;
IV — ramificarea este înlocuită prin ciclitate.

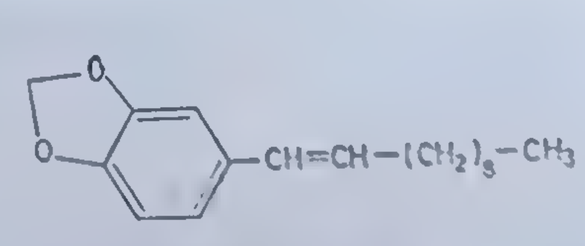
Cele două componente sînt piperidide a doi acizi stereoizomeri, acizii chavicinic şi piperic, fiind implicit şi ei stereoizomere. Acest fapt are mai multe consecinţe:

1) ca stare de agregare: chavicina este lichidă în timp ce piperina este solidă;
2) ca abundenţă în plantă: piperina este mult mai abundentă;
3) ca proprietăţi organoleptice cu implicaţii de condimentare: chavicina este mult mai volatilă, avînd un gust mai arzător şi un miros mai penetrant.

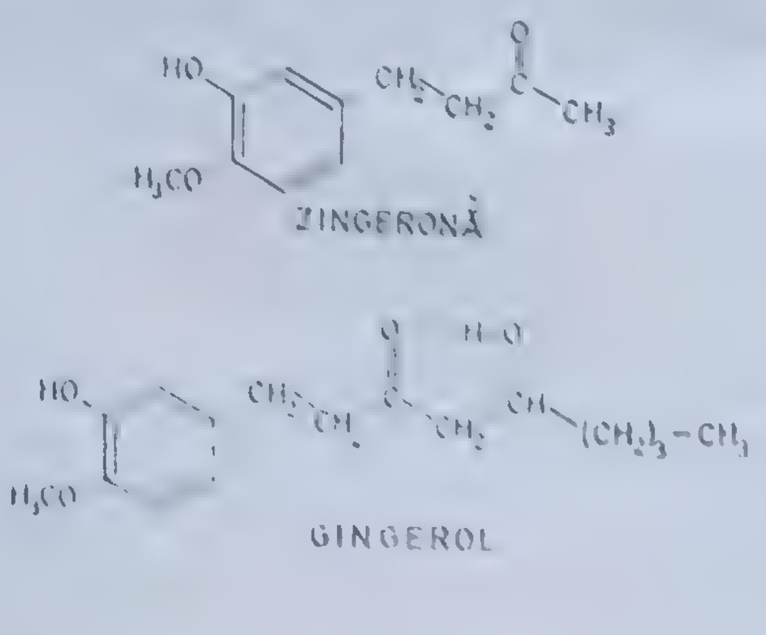
În *Piper longum* se mai găsesc, în afara acestor amide, şi acizii corespunzători, precum şi derivatul saturat, acidul tetrahidropiperic alături de acidul piperonilic format din primii trei prin degradarea acizilor graşi prin oxidare β:



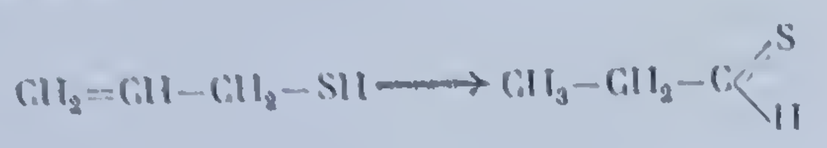
Tot în fructele de *Piper longum* este conţinut şi 1-undecenil-3,4-metilendioxibenzenul:



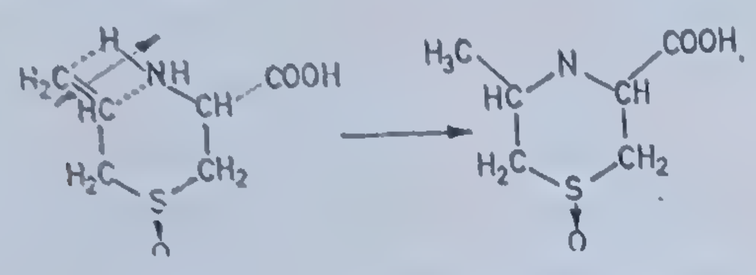
din care prin β-oxidare se ajunge la acizii chavicinic sau piperic. Tot din categoria derivaţilor pirocatechinici fac parte gingerolul şi zingerona, doi compuşi cu utilităţi condimentare, prezenţi în planta *Zingiber officinale*:



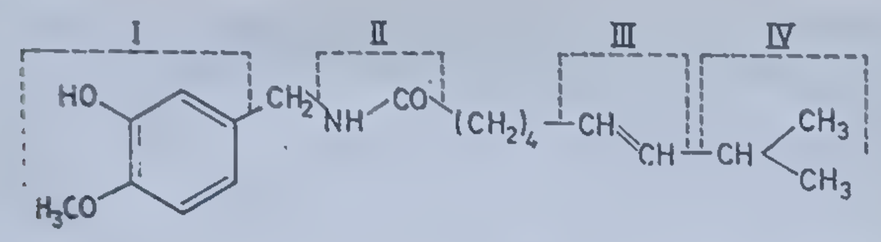
curînd ca un precursor al senevolilor. Asupra tioaldehidei propionice, se impun două observaţii: 1) ea provine din *n*-propil mercaptan prin dehidrogenare enzimatică şi 2) tioaldehida propionică fiind izomerul alil mercaptanului, formarea sa din acesta este posibilă printr-un proces de izomerizare (spontană sau enzimatică):



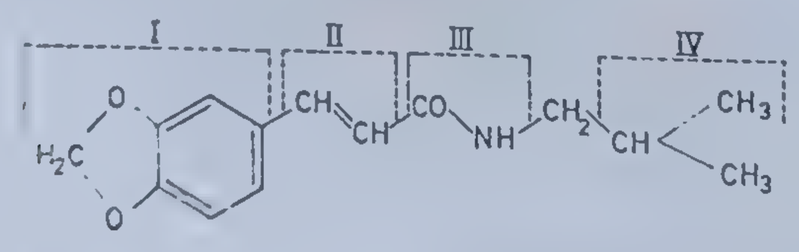
Cicloalliina este rezultatul unui proces de ciclizare de tipul:



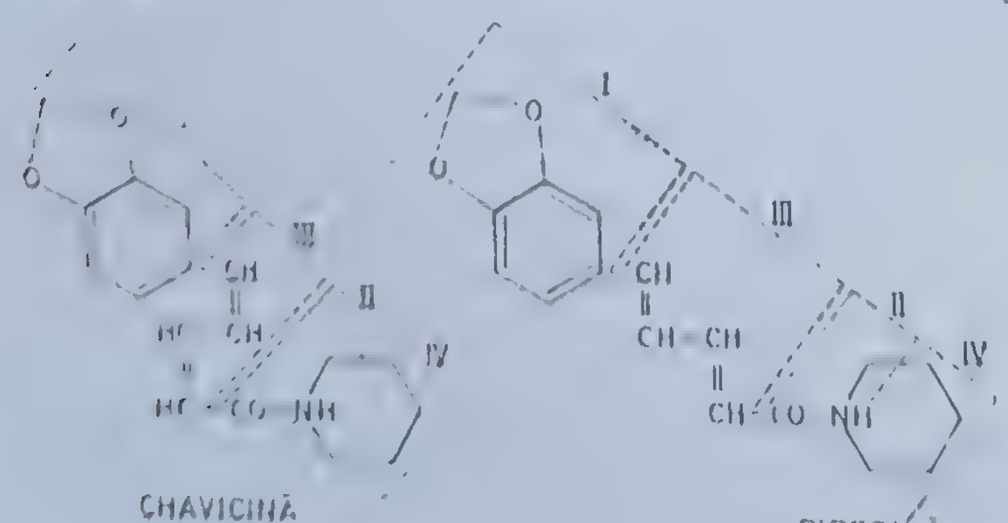
Formarea acestui iminoacid saturat ar putea fi considerată o reacţie secundară de eliminare a aliinei, căci cicloaliina nu participă la structura peptidică. Reacţia aceasta reprezintă o adiţie a unui derivat al amoniacului la o structură vinilică. O a doua categorie de e. o reprezintă cele din clasa derivaţilor pirocatechinei. Din această categorie fac parte e. conţinute în *Capsicum annuum, fastigiatum* şi *frustescens, Zingiber officinale, Piper niger* şi *longum* şi *Piper betel*. *Capsicum annuum* (ardeiul iute) şi varietăţile sale conţin o substanţă numită capsaicină care determină gustul iute şi care are următoarea structură:



Se observă existenţa în această moleculă a 4 elemente de structură: I — o unitate pirocatechinică substituită; II — o legătură amidică, III — o legătură dublă şi IV — un radical izopropil. Aceste elemente de structură se regăsesc şi la alte substanţe. Astfel, insecticidul natural fagaramida avînd structura:



prezintă toate cele 4 elemente din structură, cele două din mijloc fiind inversate. În ambele situaţii, gruparea carboxil este ataşată direct sau indirect legăturii duble. Înrudită cu acest e. (capsaicina din ardeiul iute) este şi grupa substanţelor cu gust arzător din piper. În principal este vorba de două componente: piperina şi chavicina, avînd formulele:

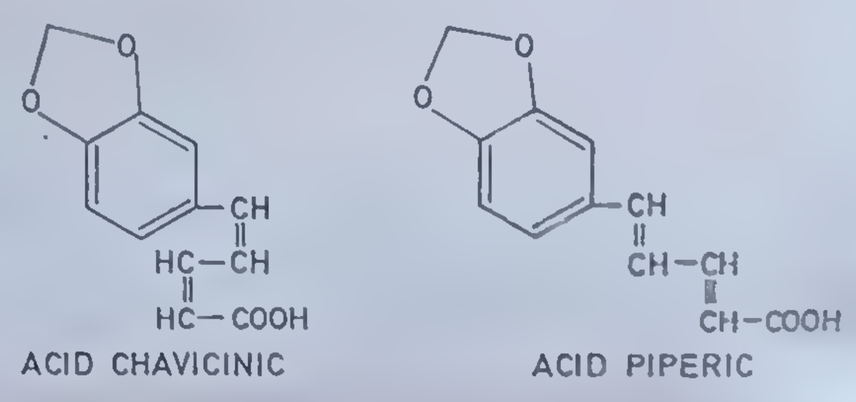


Cele două substanţe conservă cele 4 tipuri de elemente structurale, însă cu unele mici modificări.

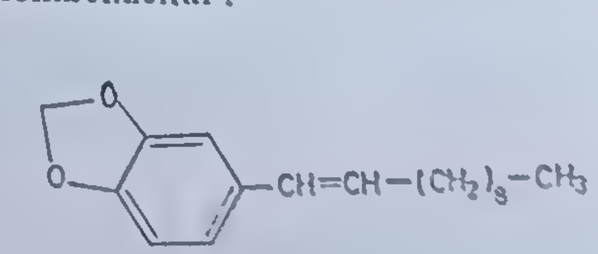
I — unitatea pirocatechinică este protejată prin combinarea cu aldehida formică;
II — legătura amidică se formează cu o amină ciclică: piperidina;
III — legătura dublă se repetă, unitatea nesaturată extinzîndu-se;
IV — ramificarea este înlocuită prin ciclitate.

Cele două componente sînt piperidide a doi acizi stereoizomeri, acizii chavicinic şi piperic, fiind implicit şi ele stereoizomere. Acest fapt are mai multe consecinţe:
1) ca stare de agregare: chavicina este lichidă în timp ce piperina este solidă;
2) ca abundenţă în plantă: piperina este mult mai abundentă;
3) ca proprietăţi organoleptice cu implicaţii de condimentare: chavicina este mult mai volatilă, avînd un gust mai arzător şi un miros mai penetrant.

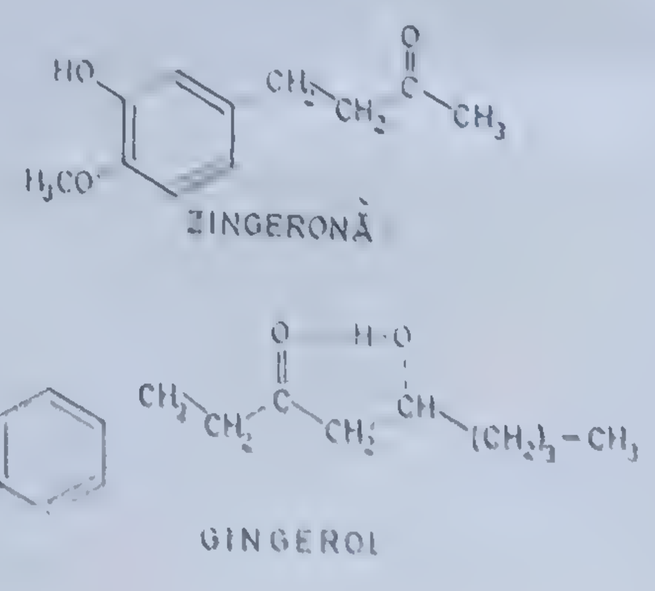
În *Piper longum* se mai găsesc, în afara acestor amide, şi acizii corespunzători, precum şi derivatul saturat, acidul tetrahidropiperic alături de acidul piperonilic format din primii trei prin degradarea acizilor graşi prin oxidare β:



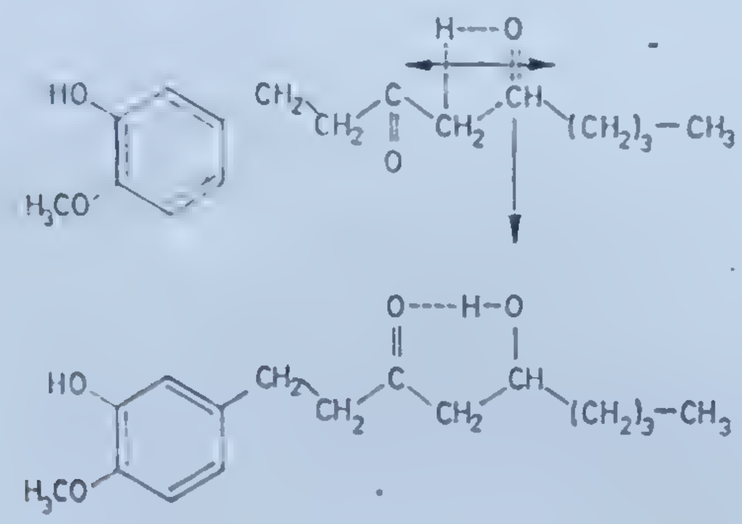
Tot în fructele de *Piper longum* este conţinut şi 1-undecenil-3,4-metilendioxibenzenul:



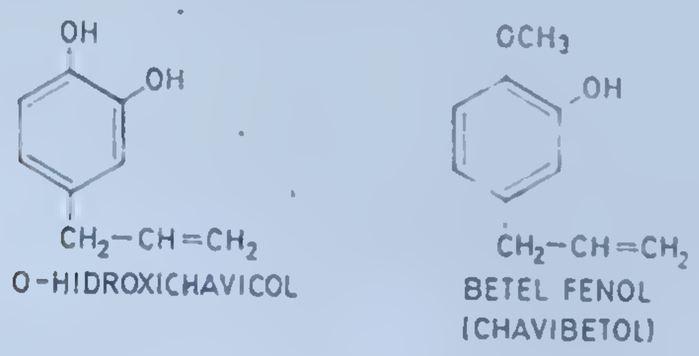
din care prin β-oxidare se ajunge la acizii chavicinic sau piperic. Tot din categoria derivaţilor pirocatechinici fac parte gingerolul şi zingerona, doi compuşi cu utilităţi condimentare, prezenţi în planta *Zingiber officinale*:



Gingerolul are structura unui compus format prin condensarea zingeronei cu pentanalul :



Betelul (*Piper betel*), un e. răspîndit în Asia, conține, printre altele, *o*-hidroxichavicol și betel fenol (chavibetol) :



CONDIȚIONARE, operație sau procedeu prin care o substanță chimică, un material sau un produs se aduce într-o stare adecvată utilizării în anumite scopuri. **C.** produselor chimice se realizează în general prin amestecare cu alte componente (produse de **c.**), pentru obținerea unor efecte suplimentare, și aducerea produselor în forma finală de prezentare. Alegerea și dozarea produselor de **c.**, precum și forma de prezentare a produsului finit depind de caracterul chimic al substanței de bază și al produselor de **c.** și în special de destinația produsului. Exemple de produse condiționate : detergenți, pesticide, produse farmaceutice, îngrășăminte. Detergenții sînt produse de spălare condiționate, care se obțin industrial și se comercializează sub formă granulată, pulverulentă sau lichidă. **C.** detergenților granulați constă în amestecarea substanțelor tensioactive (cu proprietăți de spălare) cu produsul de **c.** (săruri de **c.**), care au efect de îmbunătățire a acțiunii de spălare (efecte de dedurizare a apei, de antiredepunere a murdăriei, de albire și dezinfecție), urmată de uscare prin pulverizare într-un turn de uscare încălzit cu aer sau gaze calde (atomizor). Acest procedeu este denumit uzual **c.** la cald. Alt procedeu de **c.** a detergenților constă în pulverizarea substanțelor tensioactive pe sărurile de **c.**, în strat fluidizat sau în aparate rotative de amestecare, procedeu denumit și **c.** la rece. Recent se practică un procedeu de **c.** combinat : uscarea în turnuri a unei părți din produsele de **c.**, urmată de pulverizarea și amestecarea granulelor obținute cu substanțe tensioactive și restul sărurilor de **c.** Detergenții lichizi se obțin prin amestecarea substanțelor tensioactive cu apă și săruri de **c.**, utilizate în proporție mai redusă, în acest caz. Detergenții condiționați solizi conțin în general 15—30% substanțe tensioactive, 60—80% săruri de **c.** și 5—8% apă, iar cei lichizi conțin 25—45% substanțe tensioactive, 2—8% produse de **c.** (săruri, hidrotropi) și 30—70% apă. **C.** pesticidelor are ca scop principal aducerea acestora la o concentrație de utilizare care să prezinte toxicitate numai pentru speciile dăunătoare, fără a afecta celelalte plante și animale. Pesticidele condiționate lichide includ concentratele emulsionabile, concentratele uleioase (conțin pesticid și solvent hidrocarbonat, diluîndu-se la utilizare cu uleiuri minerale) și suspensii concentrate (conțin pesticid, substanțe tensioactive cu efect de udare, stabilizare, dispersare, agenți de antiaglomerare, antigeli și antispumanți și se utilizează sub forma unor suspensii diluate). Pesticidele condiționate solide se prezintă sub formă de pulberi uscate, pulberi muiabile, granule, solzi sau microcapsule. În cazul granulelor și al pulberilor uscate, **c.** se realizează prin amestecarea pesticidului cu materiale pulverulente (talc, argile), iar în cazul pulberilor muiabile **c.** se realizează prin tratarea pesticidelor, în mori, cu substanțe tensioactive și materiale de umplutură (talc, argile), urmată de diluarea cu apă, la utilizare, cu formare de suspensii. V. și *Concentrat emulsionabil*, *Detergenți*, *Pesticide*.

CONDUCTANȚĂ ELECTRICĂ (sau conductibilitate electrică), capacitatea de a transporta electricitatea. Se măsoară prin rezistivitate, a cărei valoare reciprocă reprezintă conductivitatea. Transmiterea electricității se explică prin deplasarea unor particule încărcate (electroni, ioni) și rezistivitatea/conductivitatea este dependentă de densitatea acestora și de mobilitatea lor în cîmpul electric existent. În metale, purtătorii de sarcină sînt electronii, iar în lichide (soluții, topituri saline) și gaze, ionii. Mobilitatea purtătorilor de sarcină depinde de interacțiunile coulombiene dintre electroni și ioni sau electroni și electroni.

1. În solidele care posedă rețea ionică de simetrie există zone Brillouin, pe care electronul le poate ocupa. Este posibil calculul energiei electronului în orice punct al zonei, iar într-o aceeași zonă ansamblul energiilor este continuu, reprezentînd banda de energie. Intervalele sau benzile de energie aparținînd unor zone diferite se pot suprapune (parțial) sau pot fi separate prin benzi interzise (*gap*). Într-o bandă complet ocupată electronii posedă, cîte doi, viteze opuse și electricitatea (curentul electric) nu se poate scurge atîta timp cît cîmpul electric nu a atins valoarea necesară pentru promovarea electronilor de pe ultima bandă ocupată pe proxima bandă goală ; corpul solid este *izolant*. Dacă, dimpotrivă, banda este incomplet ocupată, este suficient un cîmp electric slab pentru a schimba repartizarea electronilor, astfel încît transportul electricității să aibă loc ; solidul are proprietăți metalice. Cînd, în sfîrșit, coexistă o bandă aproape complet ocupată (bandă de valență) și alta aproape vidă (bandă de conducție), separate de o bandă interzisă de ordinul eV, electronii din cea dintîi vor fi promovați (cheltuind energie de ordinul cîtorva eV) în cea din urmă, contribuind la conducția electricității. Calculul ia în considerare contribuția golurilor (pozitive) din banda de valență (create în urma promovării electronilor în banda de conducție) la transportul efectuat de electronii din banda de conducție. Metalele se utilizează pentru transportul electricității (conductori de speța întîi) La temperatura ordinară, cuprul și aluminiul sînt frecvent utilizate, grație rezistivității lor minime (v. tabelul 1). Dimpo-

Tabelul 1

Rezistivități ale unor metale și nemetale

Metal	t(°C)	$\rho(10^{-8}\ \Omega \cdot cm)$
(1)	(2)	(3)
Aluminiu	20	2,828
Aur	20	2,44
Stibiu	0	39,1
Argint	0	1,468
Arsen	0	35
Bariu	20	60
Beriliu	20	10,1
Bismut	18	119,0
Cadmiu	18	7,54

(continuare tabel 1)

Metal	t(°C)	ρ (10^{-6} $\Omega \cdot$cm.)
(1)	(2)	(3)
Calciu	20	4,59
Ceriu	20	16,7
Cesiu	20	19,0
Crom	22	12,9
Cobalt	22	5,8
Cupru	20	1,692
Fier	22	9,8
Galiu	0	53
Hafniu	22	30,6
Indiu	0	8,37
Iridiu	22	5,07
Litiu	0	8,55
Magneziu	0	4,35
Mangan	22	136
Mercur (lq)	20	95,783
Molibden	22	5,33
Nichel	22	7,04
Niobiu	22	14,5
Osmiu	22	9,13
Paladiu	22	10,55
Platină	20	10,42
Plumb	0	19,8
Potasiu	0	6,1
Reniu	22	18,6
Rodiu	22	4,78
Rubidiu	0	11,8
Ruteniu	22	7,37
Sodiu	0	4,3
Staniu	20	11,5
Taliu	0	17,80
Tantal	22	13,1
Titan	22	43,1
Toriu	20	18
Uraniu	0	29
Vanadiu	22	19,9
Wolfram	22	5,33
Zinc	0	5,75
Zirconiu	22	42,4

trivă, pentru încălzire și iluminatul incandescent, se recurge la metale rezistive, pentru a disipa cît mai multă energie (termică și luminoasă), cu condiția ca celelalte proprietăți fizice să suporte încălzirea ce însoțește trecerea curentului electric (de exemplu W). Dependența rezistivității de temperatură este exprimată de legea lui Mathiessen : $\rho = \rho_r + \rho(T)$; la temperaturi T, uzuale, ρ_r, datorat impurităților, este neglijabil în comparație cu $\rho(T)$, ceea ce permite să se scrie : $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$, unde ρ_0 este rezistivitatea la 0°C, iar α — un coeficient specific metalului (de ordinul $4 \cdot 10^{-3}$, dacă T este exprimat în grade Celsius). Peste 100°C, ρ crește mai repede decît exprimă relația de mai sus, cu excepția platinei și a paladiului. La temperaturi foarte coborîte (cîteva grade Kelvin), ρ_r și $\rho(T)$ diferă foarte mult, deoarece $\rho(T)$ variază cu puteri superioare ale lui T (de exemplu pentru aur, puterea lui T este 5, ceea ce permite asimilarea metalului cu un gaz de electroni liberi). Spre deosebire de metale, rezistivitatea unui semiconductor descrește exponențial cu temperatura. Rezistivitatea scade atunci cînd presiunea crește. La cupru, raportul dintre rezistivitatea la 10^5 kg/cm^2 și la presiune nulă valorează 0,866. Fac excepție de la regulă Ba (2,618), Ca (4,399), Cs (5,33), Li (1,704), Rb (2,05) și Sr (1,810). Cîmpul magnetic diminuează rezistivitatea metalelor feromagnetice (Ni, Fe, Co, aliajele lor) și o mărește la celelalte metale.

2. În lichide, transportul electricității este diferit și depinde de natura lichidului (soluție de electrolit, metal lichid, topitură salină).

2a. *Conductanța soluțiilor de electroliți.* Transportul în soluțiile de electroliți revine ionilor. Astfel, acestea se numesc conductori de specia a doua. Scurgerea ionilor este determinată de existența cîmpului electric în soluția de electrolit. Această mișcare dirijată se numește migrare și, pentru valori mici ale intensității cîmpului electric, $\mathcal{E}$, fluxul staționar de ioni J este direct proporțional cu $\mathcal{E}$: $J = B\mathcal{E}$, unde B este o constantă ; J reprezintă numărul de moli care traversează, normal, unitatea de suprafață în unitatea de timp. Produsul dintre J și sarcina $z(\mathcal{F})$ transportată de un mol de ioni avînd sarcina z reprezintă densitatea de curent i sau fluxul de sarcină :

$$i = Jz\mathcal{F} = z\mathcal{F}B\mathcal{E} = \lambda\mathcal{E},$$

unde $\lambda = z\mathcal{F}B$, este o constantă pentru un electrolit dat, la o temperatură și concentrație date. Dacă în electrolit căderea de potențial este liniară,

$$\mathcal{E} = \frac{E_B}{l},$$

unde E_B este tensiunea la borne, iar l — distanța interpolară. Substituind $\mathcal{E}$ în relația precedentă și luînd în considerare că $i = I/s$, unde I este intensitatea curentului, iar s secțiunea coloanei de soluție de electrolit (determinată de secțiunea electrozilor), se obține relația :

$$E_B = \frac{l}{s\lambda} I,$$

care exprimă legea lui Ohm ($E_B = RI$). Comparînd aceste două expresii ale lui E_B, rezultă :

$$R = \frac{l}{s\lambda} \left(= \rho \frac{l}{s} \right)$$

și deci $\lambda^{-1} = \rho$, unde ρ este rezistivitatea. λ se numește conductivitatea soluției de electrolit (v. tabelul 2). Valoarea reciprocă a rezistenței, R^{-1}, se numește conductanță, este egală cu $\lambda s/l$ și are dimensiunea Ω^{-1} (= Mho).

Tabelul 2

Conductivitățile unor substanțe

Substanța	$\lambda(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$	Substanța	$\lambda(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$
a) *Conductori electronici*		$H_2SO_{4,aq}$, 30 %	0,74
Argint	$6,15 \cdot 10^5$	KCl_{aq}, 1 M	$9,789 \cdot 10^{-2}$
Aluminiu	$3,6 \cdot 10^5$	KCl_{aq}, 0,1 M	$1,1167 \cdot 10^{-2}$
Platină	$8,62 \cdot 10^4$	KCl_{aq}, 0,01 M	$1,2205 \cdot 10^{-3}$
Mercur	$1,046 \cdot 10^4$	Alcool etilic	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Cărbune de retortă	$2 \cdot 10^3$	Apă	$4,3 \cdot 10^{-8}$
b) *Conductori electrolitici*		c) *Dielectrici*	
NaCl, la 750°C	3,4	Sulf	$2 \cdot 10^{-16}$
AgI_s, la 150°C	1,33	Cuarț	$5 \cdot 10^{-17}$
$AgNO_{3,aq}$, la 200°C	0,65	Parafină	10^{-18}

Din relația lui Ohm rezultă că :

$$\lambda = I \frac{l}{s} \frac{l}{E_B}.$$

(continuare tabel 1)

Metal	t(°C)	ρ (10^{-6} Ω·cm.)
(1)	(2)	(3)
Calciu	20	4,59
Ceriu	20	16,7
Cesiu	20	19,0
Crom	22	12,9
Cobalt	22	5,8
Cupru	20	1,692
Fier	22	9,8
Galiu	0	53
Hafniu	22	30,6
Indiu	0	8,37
Iridiu	22	5,07
Litiu	0	8,55
Magneziu	0	4,35
Mangan	22	136
Mercur (lq)	20	95,783
Molibden	22	5,33
Nichel	22	7,04
Niobiu	22	14,5
Osmiu	22	9,13
Paladiu	22	10,55
Platină	20	10,42
Plumb	0	19,8
Potasiu	0	6,1
Reniu	22	18,6
Rodiu	22	4,78
Rubidiu	0	11,8
Ruteniu	22	7,37
Sodiu	0	4,3
Staniu	20	11,5
Taliu	0	17,80
Tantal	22	13,1
Titan	22	43,1
Toriu	20	18
Uraniu	0	29
Vanadiu	22	19,9
Wolfram	22	5,33
Zinc	0	5,75
Zirconiu	22	42,4

trivă, pentru încălzire și iluminatul incandescent, se recurge la metale rezistive, pentru a disipa cît mai multă energie (termică și luminoasă), cu condiția ca celelalte proprietăți fizice să suporte încălzirea ce însoțește trecerea curentului electric (de exemplu W). Dependența rezistivității de temperatură este exprimată de legea lui Mathiessen : $\rho = \rho_r + \rho(T)$; la temperaturi T, uzuale, ρ_r, datorat impurităților, este neglijabil în comparație cu $\rho(T)$, ceea ce permite să se scrie : $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$, unde ρ_0 este rezistivitatea la 0°C, iar α—un coeficient specific metalului (de ordinul $4 \cdot 10^{-3}$, dacă T este exprimat în grade Celsius). Peste 100°C, ρ crește mai repede decît exprimă relația de mai sus, cu excepția platinei și a paladiului. La temperaturi foarte coborîte (cîteva grade Kelvin), ρ_r și $\rho(T)$ diferă foarte mult, deoarece $\rho(T)$ variază cu puteri superioare ale lui T (de exemplu pentru aur, puterea lui T este 5, ceea ce permite asimilarea metalului cu un gaz de electroni liberi). Spre deosebire de metale, rezistivitatea unui semiconductor descrește exponențial cu temperatura. Rezistivitatea scade atunci cînd presiunea crește. La cupru, raportul dintre rezistivitatea la 10^5 kg/cm^2 și la presiune nulă valorează 0,866. Fac excepție de la regulă Ba (2,618), Ca (4,399), Cs (5,33), Li (1,704), Rb (2,05) și Sr (1,810). Cîmpul magnetic diminuează rezistivitatea metalelor feromagnetice (Ni, Fe, Co, aliajele lor) și o mărește la celelalte metale.

2. În lichide, transportul electricității este diferit și depinde de natura lichidului (soluție de electrolit, metal lichid, topitură salină).

2a. *Conductanța soluțiilor de electroliți.* Transportul în soluțiile de electroliți revine ionilor. Astfel, acestea se numesc conductori de specia a doua. Scurgerea ionilor este determinată de existența cîmpului electric în soluția de electrolit. Această mișcare dirijată se numește migrare și, pentru valori mici ale intensității cîmpului electric, $\mathcal{E}$, fluxul staționar de ioni J este direct proporțional cu $\mathcal{E}$: $J = B\mathcal{E}$, unde B este o constantă ; J reprezintă numărul de moli care traversează, normal, unitatea de suprafață în unitatea de timp. Produsul dintre J și sarcina $z(\mathcal{F})$ transportată de un mol de ioni avînd sarcina z reprezintă densitatea de curent i sau fluxul de sarcină :

$$i = Jz\mathcal{F} = z\mathcal{F}B\mathcal{E} = \lambda\mathcal{E},$$

unde $\lambda = z\mathcal{F}B$, este o constantă pentru un electrolit dat, la o temperatură și concentrație date. Dacă în electrolit căderea de potențial este liniară,

$$\mathcal{E} = \frac{E_B}{l},$$

unde E_B este tensiunea la borne, iar l — distanța interpolară. Substituind $\mathcal{E}$ în relația precedentă și luînd în considerare că $i = I/s$, unde I este intensitatea curentului, iar s secțiunea coloanei de soluție de electrolit (determinată de secțiunea electrozilor), se obține relația :

$$E_B = \frac{l}{s\lambda} I,$$

care exprimă legea lui Ohm ($E_B = RI$). Comparînd aceste două expresii ale lui E_B, rezultă :

$$R = \frac{l}{s\lambda} \left(= \rho \frac{l}{s}\right)$$

și deci $\lambda^{-1} = \rho$, unde ρ este rezistivitatea. λ se numește conductivitatea soluției de electrolit (v. tabelul 2). Valoarea reciprocă a rezistenței, R^{-1}, se numește conductanță, este egală cu $\lambda s/l$ și are dimensiunea Ω^{-1} (= Mho).

Tabelul 2

Conductivitățile unor substanțe

Substanța	$\lambda(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$	Substanța	$\lambda(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$
a) *Conductori electronici*		$H_2SO_{4,aq}$, 30 %	0,74
Argint	$6,15 \cdot 10^5$	KCl_{aq}, 1 M	$9,789 \cdot 10^{-2}$
Aluminiu	$3,6 \cdot 10^5$	KCl_{aq}, 0,1 M	$1,1167 \cdot 10^{-2}$
Platină	$8,62 \cdot 10^4$	KCl_{aq}, 0,01 M	$1,2205 \cdot 10^{-3}$
Mercur	$1,046 \cdot 10^4$	Alcool etilic	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Cărbune de retortă	$2 \cdot 10^2$	Apă	$4,3 \cdot 10^{-8}$
b) *Conductori electrolitici*		c) *Dielectrici*	
NaCl, la 750°C	3,4	Sulf	$2 \cdot 10^{-16}$
AgI_β, la 150°C	1,33	Cuarț	$5 \cdot 10^{-17}$
$AgNO_{3,aq}$, la 200°C	0,65	Parafină	10^{-18}

Din relația lui Ohm rezultă că :

$$\lambda = l \frac{l}{s} \frac{l}{E_B},$$

Deci conductivitatea este egală cu intensitatea I (amperi) măsurată în soluția de electrolit cuprinsă între 2 electrozi paraleli, având secțiunea de 1 cm², situați la distanța de 1 cm la diferența de potențial $E_B = 1$ V. Raportul I/s este invariabil pentru o celulă de conductibilitate și reprezintă constanta vasului (dimensiune L^{-1}). Deoarece conductivitatea este o mărime dependentă de concentrație, pentru compararea diverselor soluții este necesară normalizarea ei la unitatea de concentrație:

$$\frac{\lambda}{c} = \Lambda_M (= \lambda V_M)$$

unde c reprezintă concentrația molară, Λ_M — conductanța molară (Mho·L²), iar V_M — volumul în care se găsește 1 mol de substanță. Conductanțele molare nu se pot compara decît la electroliți constituiți din ioni de aceeași valență, deoarece în caz contrar sarcina z transportată este diferită. Normalizarea Λ_M la unitatea de sarcină conduce la conductanța echivalentă:

$$\frac{\Lambda_M}{z} = \Lambda = \frac{\lambda}{cz} (= \lambda V),$$

unde V reprezintă volumul în care se găsește un echivalent gram de electrolit. Conductanța soluției de electrolit crește cu temperatura, iar variația ei cu concentrația este mai pronunțată la electroliții potențiali (electroliți care generează ioni în urma unei reacții chimice, de exemplu transfer de protoni: $CH_3COOH + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$) decît la electroliții ionofori (electroliții ionofori sau reali disociază în ioni în urma unei reacții fizice, cum ar fi topirea sau interacțiunea cu moleculele de solvent; ionii există în rețeaua sau molecula electrolitului ionofor). Tabelul 3 conține conductanțele echivalente ale unor soluții de electroliți, la 3 concentrații și două temperaturi diferite.

La electroliții ionofori variația conductanței Λ urmează legea lui Kohlrausch: $\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c}$, unde Λ_0 este valoarea la diluție infinită, a — o constantă și c — concentrația electrolitului. Elaborată empiric, legea a fost regăsită și fundamentată de teoria lui Debye-Hückel-Onsager (V. *Teoria electroliților a lui Debye-Hückel*). Din cauza norului ionic ce înconjură și însoțește ionul (central) în mișcarea sa în soluție, atunci cînd ionul se deplasează sub acțiunea unui cîmp electric, el este supus efectelor de relaxare și electroforetic. Pentru un electrolit binar mono-monovalent (tip 1 : 1), valoarea conductanței echivalente Λ se calculează cu ecuația Debye-Hückel-Onsager (DHO):

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82{,}4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{c},$$

unde D este constanta dielectrică, η — coeficientul de viscozitate și T — temperatura absolută. Termenul întîi al parantezei caracterizează efectul electroforetic, iar cel de-al doilea efectul de relaxare. Ecuația DHO se poate scrie sub forma $\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}$, unde A și B sînt constante pentru un electrolit dat, temperatură constantă și solvent dat (tabelul 4). Scrisă și sub forma concisă $\Lambda = \Lambda_0 - const \cdot c^{1/2}$, unde $const = (A + B\Lambda_0)$, se regăsește legea empirică a lui Kohlrausch. Ecuația DHO este valabilă în domeniul concentrațiilor mici ($< 2 \cdot 10^{-3}$ N, la electroliții de tip 1 : 1 sau $< 4 \cdot 10^{-5}$ N la electroliții asimetrici, de tip 1 : 2, 1 : 3 ș.a.). La electroliții ionogeni (incomplet disociați) ecuația DHO ia forma:

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}],$$

unde α este gradul de disociere. Valoarea conductanței echivalente limită se poate calcula prin însumarea contribuțiilor individuale ale ionilor, $\Lambda_{0,+}$ și $\Lambda_{0,-}$ conform legii migrației independente a lui Kohlrausch:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}.$$

Tabelul 5 conține valori ale conductanțelor echivalente limită pentru diverși ioni, în soluție apoasă, la două temperaturi diferite, iar tabelul 6 — valorile Λ_0 ale unor electroliți, tot în soluție apoasă, la 298 K.

Tabelul 3

Conductanțe echivalente Λ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2$) ale unor soluții de electroliți

Electrolitul	Concentrația					
	10^{-3} N		10^{-2} N		10^{-1} N	
	18°C	25°C	18°C	25°C	18°C	25°C
1	2	3	4	5	6	7
HCl	377	421,36	370	412,0	351	392,32
HNO_3	375	—	360	—	301	—
H_2SO_4	361	—	309	—	233	—
CH_3COOH	41	—	14,3	—	4,6	5,2
LiCl	96,5	112,4	92,1	107,32	82,4	100,11
$LiNO_3$	92,9	—	88,6	—	79,2	—
Li_2SO_4	96,4	—	86,85	—	68,2	—
NaOH	208	244,71	200	283,3	183	—
NaCl	106,5	123,74	101,95	118,51	92,0	111,06
$NaNO_3$	102,85	—	98,2	—	87,2	—
CH_3COONa	75,2	88,5	70,2	83,76	61,1	72,80
Na_2SO_4	106,7	124,15	96,8	112,44	78,4	89,88
KBr	129,4	—	124,4	143,43	114,2	131,39
KI	128,2	—	123,4	142,18	114,0	113,11
KNO_3	123,7	141,84	118,2	132,82	104,8	120,40
CH_3COOK	98,3	112,79	94	108,16	83,8	—
$K_4Fe(CN)_6$	—	167,24	—	134,83	53	97,87
CsCl	130	—	125,2	—	113,5	—
NH_4OH	28	—	9,6	—	3,3	—
$MgCl_2$	106,35	124,11	98,1	114,55	83,4	97,10
$MgSO_4$	99,8	—	76,2	—	49,7	—
$CaCl_2$	111,95	130,36	103,4	120,36	88,2	108,47
$CaSO_4$	104,3	—	77	—	—	—
$LaCl_3$	—	137,0	—	121,8	—	99,1

Tabelul 4

Valorile constantelor A și B din ecuația DHO pentru electroliți 1 : 1 valenți, la 25°C și diverși solvenți

Solvent	A	B
Apă	60,20	0,229
Metanol	156,1	0,923
Etanol	89,7	1,83
Acetonă	32,8	1,63
Acetonitril	22,9	0,716
Nitrometan	125,1	0,708
Nitrobenzen	44,2	0,776

Tabelul 5

Conductanțe ionice echivalente în soluție apoasă

Cationul	$\Lambda_{0,+}(\Omega^{-1}\cdot cm^2)$		Anionul	$\Lambda_{0,-}(\Omega^{-1}\cdot cm^2)$	
	18°C	25°C		18°C	25°C
H^+	315	349,8	OH^-	174	197,6
D^+	—	242,4			
Li^+	32,55	38,69	OD^-	—	119
Na^+	42,6	50,11	F^-	47,6	55,4
K^+	63,65	73,50	Cl^-	66,3	76,34
Rb^+	66,3	77,8	Br^-	68,2	78,14
Cs^+	66,8	77,3	I^-	66,8	76,97
NH_4^+	63,6	73,4	CN^-	—	82
Ag^+	53,25	61,92	CNS^-	57,4	66
Tl^+	64,8	74,7	NO_3^-	62,6	71,44
$1/2\ Be^{2+}$		45	ClO_4^-	59,1	67,4
$1/2\ Mg^{2+}$	44,6	53,06	IO^-	34,8	40,7
$1/2\ Ca^{2+}$	50,4	59,50	BrO^-	49,0	55,7
$1/2\ Sr^{2+}$	50,6	59,46	ClO_3^-	55,8	64,6
$1/2\ Ba^{2+}$	54,53	63,64	IO_4^-	49	54,5
$1/2\ Cu^{2+}$	45,3	56,6	MnO_4^-	53	61
$1/2\ Zn^{2+}$	45,0	52,8	HCO_3^-	—	44,5
$1/2\ Cd^{2+}$	45,1	54	$H_2PO_4^-$	28	36
$1/2\ Pb^{2+}$	60,5	70	HS^-	57	65
$1/2\ Mn^{2+}$	45,5	53,5	HSO_4^-	—	52
$1/2\ Fe^{2+}$	44,5	53,5	$1/2\ CO^{2-}$	60,5	69,3
$1/3\ Fe^{3+}$	—	68	$1/2 SO_4^{2-}$	68,7	80
$1/3\ Cr^{3+}$	—	67	$1/2\ CrO_4^{2-}$	72	83
$1/3\ La^{3+}$	—	69,8	$1/3\ PO_4^{3-}$	—	92,8
$1/3\ Sc^{3+}$	—	64,7	$1/3\ Fe(CN)_6^{3-}$	—	99,1
$1/3\ Co(NH_3)_6^{3+}$	—	99,2	$1/4\ Fe(CN)_6^{4-}$	—	111
$N(CH_3)_4^+$	—	44,92	CH_3COO^-	35	40,9

Dacă viteza de deplasare a ionilor într-un cîmp electric este normalizată la unitatea de cîmp electric, se obține mobilitatea electrochimică sau viteza de migrare $u_i(=v_i/\mathcal{E})$; v_i este viteza de deplasare a ionului de specie i, iar $\mathcal{E}$ — intensitatea cîmpului electric. Viteza de migrare se poate corela cu mărimile ce caracterizează macroscopic proprietățile electroconductoare ale soluțiilor de electroliți. Pentru aceasta să considerăm o celulă electrolitică în care electrozii de formă dreptunghiulară, cu fața de 1 cm^2, formează doi pereți opuși ai celulei și, în interiorul soluției, un plan median (imaginar) normal la direcția de deplasare a sarcinilor sub acțiunea unui cîmp electric exterior (fig. 1). Ionii pozitivi cu viteza v_+

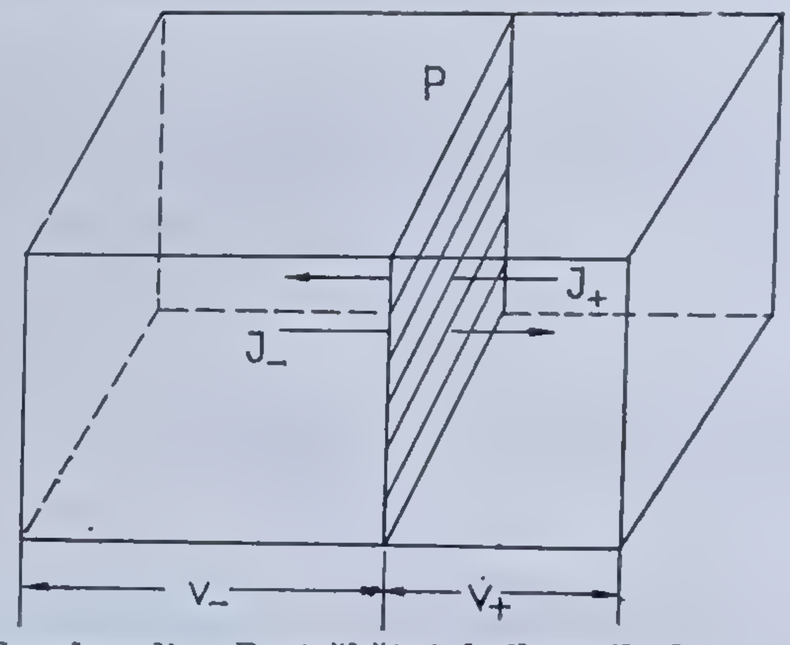


Fig. 1. Planul median P străbătut de fluxurile de ioni pozitivi și negativi.

vor străbate într-o secundă coloana de soluție de lungime v_+ cm și de suprafață 1 cm^2. Fluxul de ioni pozitivi J_+ este egal cu numărul de moli de ioni pozitivi din volumul v_+ cm^3 înmulțit cu concentrația c_+ exprimată în moli pe cm^3:

$$J_+ = c_+ v_+,$$

iar densitatea corespunzătoare de curent, i_+, este dată de produsul dintre fluxul și sarcina transportată de 1 mol de ioni:

$$i_+ = z_+ F c_+ v_+.$$

Același raționament pentru deplasarea în direcție contrară a ionilor negativi conduce la: $J_- = c_- v_-$ și respectiv $i_- = z_- F c_- v_-$. Densitatea de curent totală i, datorită contribuției tuturor speciilor ionice prezente în soluția de electrolit, va fi:

$$i = \sum_i i_i = \sum_i z_i F c_i v_i$$

Tabelul 6

Conductanțe echivalente limită ($Mho\cdot cm^2$) în mediu apos, la 298 K.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	ClO_3^-	ClO_4^-	BrO_3^-	IO_3^-	IO_4^-
Li^+	92,67	115,04	116,97	115,78	110,11		105,97			
Na^+	105,42	126,60	128,53	127,07	122,33	114,02	117,05			
K^+	128,88	149,95	151,72	150,59	145,18	137,52	140,76	129,33	113,97	127,80
Rb^+	132,64	153,64	155,43	154,01	148,79	141,11		132,56	117,76	
Cs^+	132,75	153,30	155,43	154,22	148,90	141,02		133,01	117,23	
Me_4N^+		120,54	122,64	121,40	116,16					
Et_4N^+		109,01	110,47	109,08	103,61		99,48			
Pr_4N^+			101,45	100,28	94,91					
$Et(OH)_4N^+$			105,32	103,86						
Bu_4N^+		95,61	97,58	96,30	90,06					
$i\text{-}Am_3BuN^+$			96,46	95,62						
$i\text{-}Am_4N^+$			96,28		89,39					
Am_4N^+			96,00		88,03					

Me : metil ; Et : etil ; Pr : propil ; Bu : butil ; Am : amil.

Pentru un electrolit binar, $z_+ = z_- = z$ și $c_+ = c_- = c$:

$$i = z \mathcal{F} c (v_+ + v_-).$$

Dacă înlocuim vitezele cu mobilitățile electrochimice se obține:

$$i = z \mathcal{F} c (u_+ + u_-) \mathcal{S}.$$

Cum $i/\mathcal{S} = \lambda$, se poate ajunge la expresia conductivității:

$$\lambda = z \mathcal{F} c (u_+ + u_-).$$

Se observă că, prin urmare, conductivitatea soluțiilor de electrolit este o mărime dependentă de concentrație, întrucît numărul de ioni din unitatea de volum poate varia în soluția de electrolit. Evident, se pot obține cu ușurință expresiile conductanței molare Λ_M și ale conductanței echivalente Λ:

$$\Lambda_M = \frac{\lambda}{c} = z \mathcal{F} (u_+ + u_-)$$

și

$$\Lambda = \frac{\Lambda_M}{z} = \mathcal{F} (u_+ + u_-);$$

Λ_M și respectiv Λ sînt mărimi independente de concentrație, numai dacă mobilitățile electrochimice nu depind de concentrație. Dar forțele de interacțiune ion-ion fac ca vitezele ionilor să fie funcție de concentrație. Numai la diluție infinită, acțiunea lor este practic nulă și:

$$\Lambda_0 = \mathcal{F}(u_{0,+} + u_{0,-}).$$

Conform legii migrației independente a ionilor:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}.$$

Dacă egalăm cele două expresii:

$$\Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-} = \mathcal{F} (u_{0,+} + u_{0,-}),$$

deoarece $\Lambda_{0,+}$ și $u_{0,+}$ sînt determinate numai de natura ionului pozitiv, iar $\Lambda_{0,-}$ și $u_{0,-}$ numai de cea a ionului negativ; rezultă că:

$$u_{0,+} = \frac{\Lambda_{0,+}}{\mathcal{F}} \text{ și } u_{0,-} = \frac{\Lambda_{0,-}}{\mathcal{F}},$$

Mobilitatea unui ion poate fi obținută împărțind conductanța echivalentă a ionului în $ohm^{-1} \cdot cm^2$ cu 1 faraday, adică la 96 500 coulombi. Valorile astfel calculate pentru cîțiva ioni pentru diluție infinită și la 25°C sînt cuprinse în tabelul 7. Se remarcă valorile mult mai mari pentru ionii de hidrogen și hidroxil.

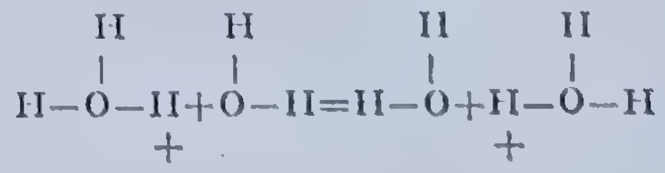
Determinarea experimentală a vitezelor ionilor a fost făcută de Lodge în 1886. Dispozitivul consta dintr-un tub cu lungimea de 40 cm care unea cele două vase, în care erau plasați electrozii de platină. Tubul era umplut cu un gel care conținea acid acetic și urme de sulfat de argint ca indicator; spațiile anodic și catodic conțineau clorură de bariu. La trecerea curentului electric, ionii de Ba^{++} și de Cl^- se deplasau în gel în direcții contrare, producînd apariția precipitatelor de $BaSO_4$ și $AgCl$. Urmărindu-se viteza de deplasare a precipitatelor sub acțiunea unui gradient de potențial cunoscut s-au calculat vitezele. Rezultatele obținute erau corecte ca ordin de mărime, dar în general de două sau trei ori mai mici decît cele calculate. Whetham (1893) elimină gelul și urmărește deplasarea interfeței create între soluții diferit colorate și reușește să obțină valori concordante cu cele teoretice. Metoda lui Whetham stă la baza metodei interfeței mobile, utilizată la determinarea numerelor de transport. Mobilitatea

Tabelul 7

Mobilitățile electrochimice (viteze de migrare) ale unor ioni în soluție infinit diluată, la 25°C

Cationul	$u_{0,+}$ ($cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$)	Anionul	$u_{0,-}$ ($cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$)
H^+	$36,25 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$20,55 \cdot 10^{-4}$
D^+	$25,1 \cdot 10^{-4}$	OD^-	$12,2 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$4,00 \cdot 10^{-4}$	F^-	$5,74 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$5,19 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$7,92 \cdot 10^{-4}$
K^+	$7,62 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$8,10 \cdot 10^{-4}$
Rb^+	$8,06 \cdot 10^{-4}$	I^-	$7,97 \cdot 10^{-4}$
Cs^+	$8,02 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$7,40 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$6,42 \cdot 10^{-4}$	ClO_4^-	$6,97 \cdot 10^{-4}$
Tl^+	$7,74 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8,29 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$C_2O_4^{2-}$	$7,67 \cdot 10^{-4}$
Mg^{2+}	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$10,47 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	$6,16 \cdot 10^{-4}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$11,45 \cdot 10^{-4}$
Cu^{2+}	$5,87 \cdot 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5,65 \cdot 10^{-4}$
Zn^{2+}	$5,48 \cdot 10^{-4}$	CH_3COO^-	$4,24 \cdot 10^{-4}$
$N(CH_3)_4^+$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$C_6H_5COO^-$	$3,35 \cdot 10^{-4}$
$N(C_2H_5)_4^+$	$3,38 \cdot 10^{-4}$		

foarte mare a ionului de hidrogen și oxidril comparativ cu a celorlalți ioni (v. tabelul 7) a condus la presupunerea că mișcarea acestor ioni în soluții apoase urmează un mecanism special de migrare. Teoria modernă a mobilităților foarte mari a ionilor de hidrogen și hidroxil a fost dezvoltată de Bernal și Fowler plecînd de la ideea mecanismului conducției în soluții ionice propus de Grotthus în 1806. Deoarece cea mai mare parte a energiei de hidratare a protonului se eliberează atunci cînd el se unește cu prima moleculă de apă, s-a presupus că, în soluții apoase, ionul hidrogen trebuie să se găsească sub formă de ion hidroniu H_3O^+, care poate migra de la o moleculă de apă la alta, pe seama unei energii de activare. În absența unui cîmp exterior, saltul protonului poate să se petreacă cu probabilitate egală în orice direcție, dar, în prezența unui cîmp exterior, probabilitatea ca protonul să migreze în direcția cîmpului crește (deoarece energia de activare în această direcție scade) și procesul de migrare al protonului se petrece după un mecanism în lanț, protonul fiind transferat în direcția cîmpului, de la o moleculă de apă la următoarea:

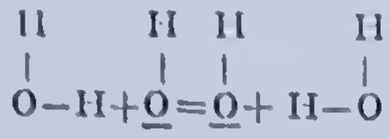


direcția transferului protonic →

Așa cum reiese din schemă, orientarea moleculei de apă, după ce protonul a părăsit ionul hidroniu este nefavorabilă, pentru a accepta un nou proton, ceea ce contribuie la micșorarea vitezei de transfer a protonului. Există prin urmare două procese care trebuie să coopereze pentru a explica mobilitatea protonului: reorientarea moleculei de apă (într-o poziție capabilă să accepte protonul) și apoi tunelarea protonului. Lucrurile nu sînt atît de simple dacă se ține seama de faptul că molecula de apă acceptoare nu este izolată, ci integrată într-o grupare cu alte molecule de apă, legate între ele prin punți de hidrogen. Conway și colaboratorii în 1956 au arătat că sub influența cîmpului ionic are loc reorientarea moleculei de apă, viteza acestui proces fiind mult mai mică decît viteza procesului de tunelare. Reorientarea moleculei de apă va fi prin urmare etapa determinantă de viteză în procesul de transfer protonic. Se ajunge conform acestei

teorii la o valoare de $28 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ pentru mobilitatea protonului, în bună concordanță cu valoarea $36 \cdot 10^{-4}$ $cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$, obținută experimental. Mobilitatea mare a ionilor hidroxil poate fi explicată într-o manieră similară conform schemei :

Sensul cîmpului→



Sensul mișcării ionului hidroxil ←

În acest caz, însă, protonul migrează de la molecula de apă la ionul hidroxil. C.e. ridicată a acizilor și bazelor se poate explica printr-un mecanism de conducție în lanț, cu participarea protonilor. Mobilitatea anormală a ionilor hidrogen se observă nu numai în apă ci și în alți solvenți în care este posibil un echilibru protolitic (alcooli, acizi carboxilici, acid sulfuric, acid selenic și alte lichide). Teoria Debye-Hückel-Onsager nu este satisfăcătoare pentru electroliții concentrați. Explicarea și calculul conductanței în electroliți concentrați se leagă de numele lui Falkenhagen, Shedlovsky, Fuoss, Pitts, Ebeling, Justice ș.a.; Murph și Cohen au abordat electroliții nesimetrici, neținînd seama de teoria Debye-Hückel.

2.b. *Conductanța în solvenți neapoși.* Cu unele excepții (alcooli, amine, acizi carboxilici ș.a.), solvenții neapoși diferă prin două proprietăți fundamentale de apă : absența atomilor de hidrogen activi capabili de-a stabili legături de hidrogen și permitivitate (constantă dielectrică) în general mică (excepții formamida : 109 și HCN lichid : 158 la 0°C). Cea dintîi deosebire cauzează o limitare a interacțiunii solvent-electrolit, în primul rînd prin efecte de tip ion-dipol, soldată cu micșorarea solubilității electrolitului. Dacă însă ionii disociați de electrolit sînt voluminoși (de exemplu cationii de tetraalchil- sau arilamoniu), intervenția forțelor dispersive facilitează solubilitatea electrolitului în solvenții neapoși. De aceea, în electrosinteza organică, unde utilizarea solvenților neapoși este frecventă, se recurge la asemenea electroliți ; ei joacă, în acest caz, un dublu rol : asigură conducția ionică a soluției și îmbunătățesc solubilitatea reactantului în solvent, printr-un efect salin de creștere a solubilității (efect *salting in*). Referitor la permitivitate, o valoare în general mai mică în solvenții neapoși este responsabilă pentru o disociere mai mică, în virtutea legii lui Coulomb. Or, o disociere mică este echivalentă cu o conductanță mică. De mai mică importanță este coeficientul de viscozitate al solventului, față de care se constată o variație aproximativ invers proporțională a conductanței.

2c. În topiturile saline, valoarea conductanței depinde de natura ionică sau covalentă a legăturii metal-anion din sare. Astfel se explică tendința generală de scădere a lui Λ pornind de la clorurile ionice ale metalelor alcaline spre clorurile metalelor situate în extrema dreaptă a perioadelor din sistemul periodic (tabelul 8). În tabel, alături de valorile conductanțelor echivalente, figurează și temperaturile de topire și de fierbere ale clorurilor respective ; se constată, în general, o corelare satisfăcătoare între aceste mărimi, deoarece o bună conductanță trădează o ionicitate pronunțată a legăturii metal-halogen și deci o fuzibilitate și volatilitate mai scăzute. Halogenurile alcaline, mult mai bine studiate decît celelalte, prezintă unele regularități, cum sînt : pentru un anion dat, conductanța echivalentă a halogenurii descrește cu mărirea dimensiunii cationului alcalin ; în seria metalelor alcalino-pămîntoase se constată contrarul. Efectul anionului, la un cation dat, este mai puțin clar ; la metalele alcaline și alcalino-pămîntoase conductanța scade în ordinea clorură-bromură-iodură. Conductanța sărurilor topite crește, aproape invariabil, cu temperatura, conform unei relații de tip Arrhenius :

$$\Lambda = A \exp(-E^{\neq}/RT),$$

unde A este constant sau puțin variabil cu temperatura, $E^{\neq}$ = energia de activare, R și T au semnificațiile cunoscute. La halogenurile alcaline, $E^{\neq}$ se situează între 2 și 4 kcal/mol iar pentru halogenurile alcalino-pămîntoase de la 4 la 6 kcal/mol (fac excepție halogenurile de Be). La $ZnCl_2$ și $BeCl_2$ $E^{\neq}$ scade cu temperatura, datorită disocierii.

2d. Rezistivitatea electrică a metalelor topite se poate exprima prin relația $\rho = \alpha T + \beta$, unde α este coeficientul de temperatură al rezistivității, iar β o constantă dependentă de metal. Rezistivitatea metalelor alcaline prezintă valori relativ scăzute (Na : 9,6 $\Omega \cdot cm \cdot 10^{-6}$) ; ea este mai ridicată la metalele tranziționale (Fe, Co, Ni...) și la nemetale (Sb, Bi), unde ρ este de ordinul $10^2 \Omega \cdot cm \cdot 10^{-6}$).

Tabelul 8

Conductanțele echivalente (Mho. cm²), temperaturile de topire (°C) și temperaturile de fierbere (°C) ale unor cloruri de metale topite

LiCl 183 610 1380		**$BeCl_2$** 0,088 440 (550)			**BCl_3** 0 −107 13	**CCl_4** 0 −23 190			
NaCl 150 808 1465		**$MgCl_2$** 35 714 1418			**$AlCl_3$** 15 192, 2,5 atm 182,7 pres. atm.	**$SiCl_4$** 0 −68 58			
KCl 120 772 1407	**CuCl** 94 430 1690	**$CaCl_2$** 64 782 (2000)	**$ZnCl_2$** 0,02 275 732	**$SeCl_3$** 15 939 967	**$TlCl_4$** 0 −23 137	**$GeCl_4$** 0 −50 84			
RbCl 94 717 1380	**AgCl** 118 455 1564	**$SrCl_2$** 69 875 2480	**$CdCl_2$** 58,5 568 970	**YCl_3** 0,5 700 (1510)	**$InCl_3$** 14,7 586 498	**$ZrCl_4$** 0,85 437 908	**$SnCl_4$** 0 33 113	**$NbCl_5$** 2.10^{-4} 194 250	**$MoCl_6$** $1,8.10^{-6}$ 194 268
CsCl 86 645 1300	**$BaCl_2$** 77 962 (1830)		**$HgCl_2$** $3,10^{-4}$ 277 304	**$LaCl_3$** 29 870 (1750)	**$TlCl_3$** 3.10^{-3} 25 —	**$PbCl_4$** 2.10^{-5} −15 (140)	**$TaCl_5$** 3.10^{-7} 211 240		**WCl_6** 2.10^{-6} 275 337

Conductanțele figurează în șirul superior, urmînd temperatura de topire și apoi cea de fierbere ; valorile în paranteze sînt estimate.

3. Conductivitatea gazelor se calculează cu relaţia $\lambda(=\rho^{-1})=$ $= J/\mathcal{E} = n \cdot z \cdot u$, unde n este densitatea ionilor, z — sarcina, iar u — mobilitatea electrochimică a ionilor (viteza v raportată la unitatea de cîmp electric $\mathcal{E}$); viteza $v = |z|\mathcal{E}\, mv_a$ depinde de viteza de agitaţie termică v_a, care la rîndul ei este funcţie de presiunea gazului.

Bibl.: Bockris, J.O'M. şi Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, vol. 1; Milazzo, G., *Electrochemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1980, cap. 2; Oniciu, L. şi Constantinescu Elena, *Electrochimie şi coroziune*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982, sect. 1; Conway, B. E., Bockris, J.O'M. şi Yeager, E., eds., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1983, vol. 5.

CONDUCTĂ, ţeavă sau ansamblu de ţevi din metal sau din alte materiale servind transportului substanţelor fluide sau asimilate lor. Prin c. circulă gaze, lichide, suspensii, emulsii, paste, nămoluri, materiale pulverulente. C. realizează legătura între diferite elemente ale instalaţiilor chimice pe trasee care sînt, în general, alcătuite din: tubulatură; elemente de legătură (mufe, flanşe, reducţii, coturi, teuri); dispozitive de preluare a dilatărilor termice; aparate de măsurat şi control (debitmetre, prize de presiune, supape de siguranţă, termocuple etc.); elemente de susţinere şi rezemare. C. sînt, în general, de secţiune circulară (la aceleaşi valori ale ariei secţiunii, cercul prezintă perimetrul minim; consumul de materiale de construcţie va fi aşadar mai redus pentru c. circulare). Construcţia etanşă a c. nu permite un contact direct între materialul care se deplasează în c. şi mediul înconjurător. Date fiind multiplele lor destinaţii şi gama largă de presiuni, temperaturi, fluide transportate, condiţii de coroziune în care sînt exploatate, atît construcţia tubulaturilor cît şi a celorlalte elemente din componenţa traseelor c. se face conform unor norme de standardizare şi tipizare, cu efecte economice evidente. Standardizarea dimensiunilor şi valorilor parametrilor de exploatare se face pe baza seriilor de *numere normale*. Acestea sînt valori rotunjite ale termenilor unor progresii geometrice cu raţiile:

$\sqrt[5]{10} \cong 1{,}6$ pentru seria R5; $\sqrt[20]{10} \cong 1{,}12$ pentru seria R20

$\sqrt[10]{10} \cong 1{,}25$ pentru seria R10; $\sqrt[40]{10} \cong 1{,}06$ pentru seria R40

etc. (1)

Între numerele normale care alcătuiesc progresiile se găseşte şi unitatea. Indicativele R5, R10 etc. sînt simboluri standardizate. Printre proprietăţile numerelor normale se menţionează: numerele normale din seriile cu indicativ mai mic se regăsesc şi în seriile cu indicativ mai mare: rapoartele, produsele, puterile întregi ale numerelor normale sînt, de asemenea, numere normale; în seria R10 figurează şi numărul 3,15, valoare rotunjită pentru π. Astfel, dacă diametrele unor c. sînt numere normale, conform proprietăţii (2), tot numere normale vor fi şi circumferinţa secţiunii, aria acesteia, aria laterală şi volumul raportate la o unitate sau la un număr întreg de unităţi de lungime a c. Pe lîngă seriile principale de numere reale, pentru generarea cărora sînt folosite relaţiile (1), se definesc şi se folosesc serii derivate. Raţia acestor serii geometrice este de forma

$$q = \sqrt[m]{10^n};\ m = 5, 10, 20, 40, 80;\ n = 2{,}3 \text{ etc.} \qquad (2)$$

Notarea simbolică (indicativul) seriilor derivate este Rm/n; de exemplu R5/2, R10/3 etc.

Caracteristici ale conductelor

Diametrul nominal, D_n, este diametrul geometric al secţiunii c. Diametrele nominale sînt numere normale din seria R20 (cu unele excepţii). Atît dimensiunile ţevilor, cît şi ale armăturilor se încadrează în această serie. *Presiunea nominală*, P_n. Deşi presiunile necesare într-o instalaţie chimică variază

Tabelul 1

Clasificarea conductelor şi canalelor

Criteriul de clasificare	Categorii de conducte
Forma secţiunii	— circulare — rectangulare — eliptice — trapezoidale — ovoide
Materialul tubulaturii	conducte din: — fontă — oţeluri — metale neferoase — materiale nemetalice (sticlă, lemn, azbociment, grafit, cuarţ, gresie, beton, materiale plastice)
Poziţia de montaj	— subterane — de suprafaţă — aeriene (montate la diferite înălţimi deasupra solului) — subacvatice
Caracteristicile de exploatare	— industriale (conducte tehnologice, de ventilaţie, tehnico-sanitare, servind operaţii de control şi automatizare etc.) — civile (conducte şi canale de alimentare cu apă, termoficare, gaze, reţele de canalizare etc.)

Tabelul 2

Diametre nominale, D_n, mm, conform STAS 2099-79

1	10	100	1000
	(12)		1200
		125	
			1400
1,5	15	150	
	(16)		1600
		175	
			1800
2	20	200	2000
			2200
			2400
2,5	25	250	
			2600
			2800
3		300	3000
	32		3200
			3400
		350	
			3600
			3800
4	40	400	4000
		450	
5	50	500	
5		600	
	65		
		700	
8	80	800	
		900	

între limite largi, standardele restring gama de presiuni la cîteva valori, numere normale din seria R10 (de asemenea, cu cîteva excepții). Presiunea nominală este o mărime convențională folosită în clasificarea, calculul și construcția c. Ea reprezintă valoarea presiunii maxime ce poate solicita c. la temperatura standard normală (293 K). *Presiunea de încercare*, $P_{înc}$, corespunde presiunii la care se face verificarea rezistenței și etanșeității traseului. Încercarea se poate face hidraulic sau pneumatic. Valorile presiunilor de încercare sînt cu 30—50% superioare valorilor presiunilor nominale corespunzătoare. *Presiunea de lucru* sau *de regim* corespunde

Tabelul 3

Presiuni nominale (P_n) și de încercare ($P_{înc}$) conform STAS 2250-73

P_n, bar	$P_{înc}$, bar
1	2
2,5	4
(4)	6
6	9
10	15
16	24
25	38
40	60
64	96
100	150
160	240
(200)	300
250	350
(320)	450
400	560
(500)	650
640	800
(800)	1000
1000	1250

Notă: 1. Pentru fiecare valoare a presiunii de regim din coloana stîngă, în coloana dreaptă se citește presiunea de încercare corespunzătoare;

2. Valorile din paranteze se vor evita, pe cît posibil.

presiunii fluidului din c., la exploatare normală. De obicei, valoarea aceasta este impusă de considerente tehnologice și nu mecanice. *Presiunea de calcul* este folosită în calculul mecanic al tubulaturii și armăturilor. Este presiunea maximă a fluidului, în condițiile cele mai severe de funcționare. Pentru caracterizarea regimului termic în c. se folosesc următoarele mărimi: *Temperaturile maximă și minimă de lucru* ce se referă la regimul normal de exploatare a c. *Temperatura de calcul* corespunzătoare condițiilor de maximă solicitare atît în exploatare, cît și la pornirea și oprirea instalației.

Diametrul optim al c. este valoarea care corespunde unui cost de investiție, de funcționare și întreținere a c., minim. Problema de optimizare rezultă din două tendințe opuse. Costurile de investiție și întreținere sînt favorabile la diametre mici de c. Cheltuielile de exploatare depind de căderea de presiune și energia de pompare a fluidelor în c., favorabile la diametre mari. O relație pentru calculul diametrului optim este:

$$d_{opt} \quad B[G_v^{2,81}\nu^{0,16}\rho]^{1/(n+4,81)} \qquad (3)$$

mărimea B fiind

$$B = \left[\frac{0,0040\, C_e\, H}{n_1 C(1+a)(b+c)\eta}\right]^{1/(n+4,81)} \qquad (4)$$

în care G_v este debitul volumetric vehiculat în condiții de exploatare, m^3s^{-1};

ν — viscozitatea cinematică a fluidului, m^2s^{-1};

ρ — densitatea fluidului, $kg\,m^{-3}$;

C_e — costul unității de energie de pompare, lei/kWh;

a — costul armăturilor raportat la prețul c.;

b — fracția anuală de amortizare (de exemplu, 0,1, dacă amortizarea se face în 10 ani);

c — fracția anuală de întreținere (costul întreținerii anuale, raportat la costul c.);

H — fondul orar anual pentru exploatarea c.;

η — randamentul pompelor, iar n, C_1 sînt exponenți caracteristici unei anumite categorii de c. caracterizînd costul unui metru liniar de c., în funcție de diametrul său.

O dată calculat, diametrul optim este încadrat în seria standardizată menționată anterior. Pe baza lui se aleg tubulatura, armăturile și se calculează reazemele, izolațiile etc.

Tabelul 4

Valori uzuale ale vitezelor fluidelor în conducte

Fluid transportat	Utilizări	Viteza fluidului, m/s
Apă	— scopuri edilitare	0,6
	— apeducte	1,5—3
	— alimentarea cazanelor cu abur	2—3
	— aspirația pompelor cu piston	0,7—1
	— refularea pompelor cu piston	1,5—2
	— aspirația pompelor centrifuge	2—3
	— refularea pompelor centrifuge	3—5
Aer	— compresoare	15—30
	— turbocompresoare	20—25
	— ventilatoare de presiune joasă	10—16
	— ventilatoare de presiune medie	12—20
	— ventilatoare de presiune înaltă	12—30
Abur	— alimentarea mașinilor și pompelor	5
	— abur saturat pentru încălzire, pînă la 1 bar	20—30
	— abur de 3 bar	30—50
	— vitezele aburului în conducte de diferite diametre:	
	pînă la 0,05 m	10
	0,1 m	15
	0,15 m	20
	0,4 m	30

Notă: Limitele inferioare corespund diametrelor mici de conductă, iar cele superioare, diametrelor mari.

Traseul străbătut de c. este de dorit să fie cît mai scurt, pentru a micșora cheltuielile de investiție, de pompare și altele. Există norme de stabilire a traseelor c. care, din motive economice argumentate, ignoră, uneori, criteriul lungimii minime. Aceste norme cuprind, între altele: gruparea traseelor de c. în estacade (simplificarea lucrărilor de rezemare și susținere); modificarea direcției traseelor de regulă, pe direcțiile axelor unui triedru de referință ce conține două axe perpendiculare într-un plan paralel cu suprafața Pămîntului, a treia axă fiind verticala la această suprafață; conexiuni în unghi drept, pe cît posibil; c. să treacă la o distanță suficient de mare de utilaje, distanță care trebuie să permită circulația personalului de întreținere, accesul echipelor de intervenție etc., evitarea tensionărilor suplimentare ale c. prin sprijinirea unor utilaje de ele sau la traversarea unor pereți, de exemplu; asigurarea pantei prescrise pentru c. de descăr-

între limite largi, standardele restring gama de presiuni la cîteva valori, numere normale din seria R10 (de asemenea, cu cîteva excepții). Presiunea nominală este o mărime convențională folosită în clasificarea, calculul și construcția c. Ea reprezintă valoarea presiunii maxime ce poate solicita c. la temperatura standard normală (293 K). *Presiunea de încercare*, P_{inc}, corespunde presiunii la care se face verificarea rezistenței și etanșeității traseului. Încercarea se poate face hidraulic sau pneumatic. Valorile presiunilor de încercare sînt cu 30—50 % superioare valorilor presiunilor nominale corespunzătoare. *Presiunea de lucru* sau *de regim* corespunde

Tabelul 3

Presiuni nominale (P_n) și de încercare (P_{inc}) conform STAS 2250-73

P_n, bar	P_{inc}, bar
1	2
2,5	4
(4)	6
6	9
10	15
16	24
25	38
40	60
64	96
100	150
160	240
(200)	300
250	350
(320)	450
400	560
(500)	650
640	800
(800)	1000
1000	1250

Notă: 1. Pentru fiecare valoare a presiunii de regim din coloana stîngă, în coloana dreaptă se citește presiunea de încercare corespunzătoare;

2. Valorile din paranteze se vor evita, pe cît posibil.

presiunii fluidului din c., la exploatare normală. De obicei, valoarea aceasta este impusă de considerente tehnologice și nu mecanice. *Presiunea de calcul* este folosită în calculul mecanic al tubulaturii și armăturilor. Este presiunea maximă a fluidului, în condițiile cele mai severe de funcționare. Pentru caracterizarea regimului termic în c. se folosesc următoarele mărimi: *Temperaturile maximă și minimă de lucru* ce se referă la regimul normal de exploatare a c. *Temperatura de calcul* corespunzătoare condițiilor de maximă solicitare atît în exploatare, cît și la pornirea și oprirea instalației.

Diametrul optim al c. este valoarea care corespunde unui cost de investiție, de funcționare și întreținere a c., minim. Problema de optimizare rezultă din două tendințe opuse. Costurile de investiție și întreținere sînt favorabile la diametre mici de c. Cheltuielile de exploatare depind de căderea de presiune și energia de pompare a fluidelor în c., favorabile la diametre mari. O relație pentru calculul diametrului optim este:

$$d_{opt} = B[G_v^{2,84}\nu^{0,16}\rho]^{1/(n+4,84)} \qquad (3)$$

mărimea B fiind

$$B = \left[\frac{0{,}0040\, C_e\, H}{n_1 C(1+a)(b+c)\eta}\right]^{1/(n+4,84)} \qquad (4)$$

în care G_v este debitul volumetric vehiculat în condiții de exploatare, m^3s^{-1};

ν — viscozitatea cinematică a fluidului, m^2s^{-1};

ρ — densitatea fluidului, $kg\,m^{-3}$;

C_e — costul unității de energie de pompare, lei/kWh;

a — costul armăturilor raportat la prețul c.;

b — fracția anuală de amortizare (de exemplu, 0,1, dacă amortizarea se face în 10 ani);

c — fracția anuală de întreținere (costul întreținerii anuale, raportat la costul c.);

H — fondul orar anual pentru exploatarea c.;

η — randamentul pompelor, iar n, C_1 sînt exponenți caracteristici unei anumite categorii de c. caracterizînd costul unui metru liniar de c., în funcție de diametrul său.

O dată calculat, diametrul optim este încadrat în seria standardizată menționată anterior. Pe baza lui se aleg tubulatura, armăturile și se calculează reazemele, izolațiile etc.

Tabelul 4

Valori uzuale ale vitezelor fluidelor în conducte

Fluid transportat	Utilizări	Viteza fluidului, m/s
Apă	— scopuri edilitare	0,6
	— apeducte	1,5—3
	— alimentarea cazanelor cu abur	2—3
	— aspirația pompelor cu piston	0,7—1
	— refularea pompelor cu piston	1,5—2
	— aspirația pompelor centrifuge	2—3
	— refularea pompelor centrifuge	3—5
Aer	— compresoare	15—30
	— turbocompresoare	20—25
	— ventilatoare de presiune joasă	10—16
	— ventilatoare de presiune medie	12—20
	— ventilatoare de presiune înaltă	12—30
Abur	— alimentarea mașinilor și pompelor	5
	— abur saturat pentru încălzire, pînă la 1 bar	20—30
	— abur de 3 bar	30—50
	— vitezele aburului în conducte de diferite diametre:	
	pînă la 0,05 m	10
	0,1 m	15
	0,15 m	20
	0,4 m	30

Notă: Limitele inferioare corespund diametrelor mici de conductă, iar cele superioare, diametrelor mari.

Traseul străbătut de c. este de dorit să fie cît mai scurt, pentru a micșora cheltuielile de investiție, de pompare și altele. Există norme de stabilire a traseelor c. care, din motive economice argumentate, ignoră, uneori, criteriul lungimii minime. Aceste norme cuprind, între altele: gruparea traseelor de c. în estacade (simplificarea lucrărilor de rezemare și susținere); modificarea direcției traseelor de regulă, pe direcțiile axelor unui triedru de referință ce conține două axe perpendiculare într-un plan paralel cu suprafața Pămîntului, a treia axă fiind verticala la această suprafață; conexiuni în unghi drept, pe cît posibil; c. să treacă la o distanță suficient de mare de utilaje, distanță care trebuie să permită circulația personalului de întreținere, accesul echipelor de intervenție etc., evitarea tensionărilor suplimentare ale c. prin sprijinirea unor utilaje de ele sau la traversarea unor pereți, de exemplu; asigurarea pantei prescrise pentru c. de descăr-

Tabelul 5

Materiale pentru confecţionarea conductelor

Nr. crt.	Denumirea materialului	Domeniul de utilizare	Observaţii
		A. Fonte	
1	Fontă obişnuită	Transportul apei, canalizare, conducte de vid	Nu se recomandă pentru abur sau fluide explozive
2	Fontă silicioasă (14,5—18 % Si)	Acid sulfuric, acid azotic, acid fosforic, acid acetic, acid formic, acid clorhidric (rece)	Nu se recomandă pentru soluţii fierbinţi de acid clorhidric sau soluţii alcaline concentrate
3	Fonte anticlor (15—16 % Si, 3,5—4 % Mn)	Acid clorhidric de orice concentraţie, rece sau la fierbere	
4	Fonte cu 25—30 % Cr	Medii oxidante, acizi anorganici (azotic, fosforic, sulfuric), acizi organici, vapori nitroşi	
		B. Oţeluri	
5	Oţel carbon	Material obişnuit pentru confecţionarea conductelor de uz curent (apă, abur, aer comprimat etc.)	
6	Oţeluri aliate (17—20 % Cr—11 % Ni)	Fluide calde, corozive, soluţii saline şi alcaline, acid fosforic rece	Nu se recomandă pentru acid clorhidric, fluorhidric, clor, clorură ferică, acizi organici (oxalic, formic)
		C. Metale neferoase	
7	Aluminiu şi aliaje cu peste 98 % Al	Acizi organici (acetic, formic)	Nu este rezistent la soluţii alcaline Rezistenţă mare la coroziunea atmosferică, la temperaturi normale şi coborîte
8	Cupru, bronzuri, alame	Lichide alimentare (conducte cositorite), instalaţii frigorifice	
9	Plumb, cu urme de Cu şi Bi	Acid sulfuric la temperaturi moderate Soluţii de acid clorhidric 10 %	Nu rezistă la soluţii alcaline, acid azotic, acid acetic. Prezintă rezistenţă mecanică redusă. Nu se utilizează peste 200°C
10	Nichel şi aliaje de nichel	Acizi halogenaţi, soluţii saline (saramuri), hidroxid de sodiu topit, acid sulfuric concentrat, cald	
11	Titan	Acizi oxidanţi (azotic, cromic, apă regală), apă de mare	Se utilizează pînă la 300°C
12	Zirconiu (aliat cu Sn)	Acid azotic pînă la 100°C	
		D. Materiale nemetalice	
13	Azbociment	Conducte de apă, canalizare, tuburi de ventilaţie, soluţii cu *p*H între 4,5—14	
14	Grafit impregnat cu răşini fenolice	Acizi (inclusiv acid fluorhidric), soluţii alcaline diluate şi reci, tuburi de ventilaţie	Rezistenţă mare la şocuri termice, bune proprietăţi izolante
15	Gresie	Acizi, soluţii alcaline reci, diluate, canale de ventilaţie	Nu rezistă la acid fluorhidric şi la soluţii alcaline concentrate
16	Beton	Ape reziduale	Pentru utilizare la presiuni mai mari de 3 bar, se armează
17	Sticlă (borosilicat)	Acizi şi alcalii	Nu rezistă la acizii fluorhidric şi fosforic, are o rezistenţă mecanică redusă, nu rezistă la şocuri termice. Nu se utilizează peste 230°C
18	Porţelan	Soluţii acide şi alcaline diluate, reci	Nu rezistă la acid fluorhidric şi la alcalii concentrate. Slabă rezistenţă mecanică şi termică
19	Cuarţ	Lichide alimentare şi foarte pure (medicamente, preparate biologice, reactivi) Medii corosive fierbinţi	Utilizat la temperaturi pînă la 1000°C şi, pentru perioade scurte, pînă la 1500°C. Bună rezistenţă la şocuri termice

Tabelul 5 (continuare)

1	2	3	4
		E. Materiale plastice	
20	Polimeri pe bază de acrilonitril, butadienă, stiren	Acid clorhidric, acid sulfuric soluţii de săruri diferite	Nu rezistă la medii oxidante puternice. Se utilizează pînă la 70°C
21	Răşini epoxidice armate cu fibre de sticlă	Alcalii, săruri, saramuri, gaze corosive, acizi neoxigenaţi	Se utilizează pînă la 130°C
22	Răşini furanice armate cu fibre de sticlă	Acizi, soluţii alcaline, solvenţi organici	Se utilizează pînă la 140°C
23	Răşini fenolice şi asbest	Soluţii acide, clor uscat şi umed	Rezistă la îngheţarea apei, nu rezistă la solvenţi organici şi produse petroliere. Nu se utilizează peste 60°C
24	Polietenă	Soluţii alcaline, saline, acizi anorganici (sulfuric, azotic, clorhidric), apă	
25	Policlorură de vinil (tubulatură sau căptuşeli)	Săruri, alcalii, soluţii amoniacale, soluţii acide	Nu rezistă la oleum, hidrocarburi aromatice şi clorurate. Nu se utilizează peste 65°C
26	Ebonită, cauciuc (tubulatură sau căptuşeli)	Soluţii acide şi alcaline	Nu rezistă la acid azotic, solvenţi organici. Bună rezistenţă la eroziune
27	Teflon	Acizi organici şi anorganici, soluţii alcaline, solvenţi organici, substanţe vîscoase, adezivi	

care gravitaţională; evitarea zonelor în care se poate aduna lichid (evitarea sifoanelor); prevederea posibilităţilor de montaj, demontare, acces pentru intervenţie. Organizarea şi proiectarea traseelor de conducte ale unei instalaţii se face folosind desene (proiecţii, scheme izometrice), precum şi machete, terminale grafice şi video ale calculatoarelor electronice, avantajele fiind de partea acestora din urmă. Pe lîngă avantajul citat al simplificării reazemelor c., gruparea în estacade permite transportul unor fluide care, în anumite condiţii, condensează, îngheaţă, îşi măresc considerabil viscozitatea. Aceste c. se izolează, iar pe estacade se montează lîngă trasee care funcţionează la temperaturi ridicate (de exemplu, conducte de abur tehnologic).

Tabelul 6

Simbolizarea conductelor. Linii şi culori convenţionale

Fluid transportat	Simbol grafic	Culoare (vopsea)
Apă rece	– – – – – – – – – – – – – – – –	albastru
Apă caldă	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	roşu închis
Apă tehnologică	——+——+——+——+——+–	
Apă pentru stingerea incendiilor	——∧∨——∧∨——∧∨——	roşu aprins
Canalizare	———) ———) ———	cafeniu
Abur	———X———X———X———	portocaliu
Gaze combustibile	———/———/———/———	galben
Combustibil lichid	————————————————	negru
Aer comprimat	———A————A———	
Oxigen	——— O ——— O ———	

Materiale de construcție pentru **c.**. Alegerea materialului pentru confecționarea **c.** are în vedere următoarele considerații : date de coroziune și erozione despre mediul care circulă, prin **c.** și despre modul de instalare a acestcia (în spații deschise, acoperite, îngropate) ; temperaturi și presiuni de lucru ; armături necesare (se impune compatibilitatea mecanică, termică și de coroziune cu materialul țevii) ; posibilitatea colmatării cu sedimente solide (cazul **c.** care transportă suspensii, soluții concentrate, materiale pulverulente) ; costul **c.** În tabelul 5 se dau indicații privind unele criterii de alegere a materialelor de construcție pentru **c.**

Tabelul 7

Standardizarea conductelor

Obiectul standardului	Număr STAS
Conducte de presiune. Nomenclatură	1673—68
Numere normale	283—69
Diametre nominale	2099—79
Presiuni nominale, de încercare, de lucru	2250—73
Țevi din oțel	7656—80, 9377—80, 9378—80, 10321—80, 1058—80
Țevi din metale neferoase	522—80, 523—74, 524—80, 671—78
Tuburi și piese de legătură pentru conducte de presiune din fontă	1673/1—73
Linii, simboluri și culori convenționale pentru conducte	185—73
Standarde referitoare la tuburi și piese de legătură pentru diferite conducte	1674, 1694, 1695, 1863—1882 3214, 3958, 3959, 4397, 6784—6796, 6956—6963, 7021, 7022, 9392, 9825, 9826, 9985, 9986, 10256

Canale. Folosite tot pentru transportul materialelor fluide, canalele se deosebesc de **c.** în următoarele privințe : secțiunea lor nu este de regulă, în întregime ocupată de fluidul în curgere ; nu sînt de regulă construcții etanșe (canalele pot fi acoperite sau nu — închise sau deschise —) ; secțiunea canalelor nu este întotdeauna circulară (există canale cu secțiune rectangulară, semicirculară, ovoidă, trapezoidală). Denumirea de canale atribuită unor trasee pe care circulă gaze (de exemplu, canale de ventilație), este, conform celor expuse, improprie. Circulația fluidelor în canale se face, în general, pe baza diferențelor de nivel, dar există și canale prevăzute cu instalații de pompare.

C. *lungi* asigură transportul fluidelor (țiței, gaze naturale, produse petroliere, apă) între puncte geografice depărtate. Ponderea transportului prin **c.** a țițeiului a scăzut de la cca 75% în 1969, la cca 55% în 1979, concomitent cu creșterea transportului pe mare. Proiectarea **c.** lungi are în vedere trasee care să ocolească orașele, să traverseze cît mai puține obstacole geografice (munți, ruri). La lungimi mari, valorile căderilor de presiune în **c.** sînt mari ceea ce impune construirea unor stații de pompare din loc în loc pe traseu. Au fost realizate și **c.** submarine, pînă la adîncimi de cca 600 m. Recordul îl deține o conductă de 1200 mm diametru și cca 2500 km lungime care transportă gaz metan algerian peste strîmtoarea Messina. Avantajele transportului prin **c.** (cheltuieli de exploatare reduse, cost de investiție favorabil) au condus la realizarea unor **c.** lungi pentru transportul suspensiilor (de cărbuni, minereuri, sulf), precum și a unor produse chimice lichide sau gazoase cum sînt clor, saramură, hidrogen, amoniac.

Bibl. : Alexandrescu, F., Neculа, D., *Conducte și armături*, Ed. Tehnică, București, 1963 ; ****Instrucțiuni tehnice departamentale pentru conducte tehnologice sub presiune și estacadele de conducte din industria chimică*, PD—178—77, 1978 ; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1984.

CONDUCTIVI, POLIMERI ~, (sau polimeri conductori), compleși tari, cu transfer de sarcină, obținuți prin doparea polimerilor cu legături duble conjugate, cu agenți oxidanți (acceptori de electroni) sau reducători (donori de electroni). Conducția nici unui polimer organic pur, respectiv conducția intrinsecă nu depășește domeniul semiconducției. Singurul polimer care prezintă conducție metalică în stare pură este polinitrura de sulf $(SN)_x$, dar, precum se vede, acesta nu este un compus organic. Polimerii conductori cei mai studiați sînt, în ordine, poliacetilena și derivații săi, polifenilena și derivații, polipirolul și politiofenul. Prezentăm cîteva informații privind polimerii conductori pe bază de poliacetilenă, $(CH)_x$. Doparea poliacetilenei pare să se producă conform ecuațiilor următoare :

$$(CH)_x + 3/2y\,I_2 \rightarrow (CH)_x^{y+}(I_3^-)_y \text{ la oxidare. și}$$

$$(CH)_x + y\,Na \rightarrow (CH)_x^{y-}(Na^+)_y \text{ la reducere}$$

Derivații conductori ai poliacetilenei conțin ioni poliolefinici a căror sarcină este neutralizată de contraionii proveniți din agenții de oxidare sau reducere. S-a constatat că acești contraioni se intercalează între planele catenelor ionilor poliolefinici. Doparea cu agenți oxidanți se realizează chimic prin menținerea filmului de polimer în vaporii agentului și conduce la conducție prin goluri sau de tip *p*, iar doparea cu agenți reducători se face în special electrochimic și conduce la conducție prin electroni sau de tip *n*. În tabelul 1 sînt prezentate valorile conducției maxime la temperatura camerei pentru poliacetilena dopată cu diverși agenți.

Tabelul 1

Dopanți de oxidare	$\sigma_{20}(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$	Dopanți de reducere	$\sigma_{20}(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$
Br	10^{-3}	Li	$2\cdot10^3$
I	10^2	Na	10^2
AsF_5	10^3	K	50
SbF_5	$5\cdot10^2$		

Alte concluzii privind conducția în poliacetilene dopate sînt următoarele :
1. Conductivitatea crește cu gradul de dopare, cel puțin la o anumită limită, care, pentru sistemul poliacetilenă-iod, este dată de expresia $(CHI_{0,3})_x$
2. Conducția este puternic anizotropă, fiind maximă de-a lungul catenei principale. Experimental această concluzie este confirmată de faptul că în cazul filmelor etirate conducția este de cîteva ori mai mare după direcția de întindere față de direcția perpendiculară.
3. Deși morfologia polimerului influențează esențial conducția intrinsecă, conductivitatea poliacetilenei pure fiind de 10^{-5} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ în forma *trans* și de numai $10^{-9}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ în forma *cis*, după o doparc suficientă structura în forma *trans*, indiferent de configurația inițială.

4. Substituirea atomilor de hidrogen din poliacetilenă, de exemplu cu grupe metil şi fenil, diminuează atît conducţia intrinsecă, cît şi conducţia polimerilor dopaţi.

Cîteva aprecieri generale privind polimerii conductori :

1. Acest tip de polimeri cunoscuţi pînă în prezent sînt cu cel puţin două ordine de mărime mai slab conductori decît cuprul. Faptul că sistemul grafit-AsF_5 are conducţie apropiată de a cuprului dă speranţe în obţinerea de polimeri cu conducţie mult mai mare.

2. Sînt neelucidate sau nerezolvate cel puţin următoarele probleme :

— mecanismul intim al conducţiei şi tranziţia de la starea de semiconductor la starea de conducţie metalică, şi

— stabilitatea în timp şi în condiţii normale, nesatisfăcătoare pentru aplicaţii practice.

3. Consideraţi drept complecşi tari cu transfer de sarcină, polimerii conductori ideali ar trebui să îndeplinească minimum următoarele condiţii :

— Lanţul principal să fie plat atît în stare neutră, cît şi în stare ionică, ideală fiind realizarea unei reţele plane bidimensionale.

— Polimerul pur să posede electroni cu spin neîmperecheat.

— Transferul sarcinilor să fie suficient de mare dar incomplet, întrucît sistemele cu transfer total de sarcină sînt de regulă izolatori.

— Contraionii să aibă dimensiuni relativ mici, să fie cît mai simetrici şi să se plaseze în plane paralele cu planele lanţurilor polimerului.

4. Între polimerii conductori şi metale există deosebiri esenţiale (v. *Conducţia electrică a polimerilor*). Una dintre ele priveşte faptul că la răcire polimerii conductori îşi scad conducţia, tinzînd să devină semiconductori şi nu supraconductori ca în cazul metalelor. Singurul polimer conductor cu comportare de metal, devenind chiar supraconductor la temperaturi sub 0,3 K, este polinitrura de sulf.

CONDUCTIVITATE TERMICĂ, proprietate de transport a substanţelor care intervine în conducţia termică. Se mai numeşte şi coeficient de conductibilitate termică. Definiţia **c.t.** rezultă din legea lui Fourier (v. *Conducţie termică*). **C.t.** este cantitatea de căldură transportată prin mecanism conductiv într-o unitate de timp, prin unitatea de suprafaţă, la o valoare a gradientului termic normal la această suprafaţă egal cu -1 :

$$\lambda = \frac{q}{-\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}} \qquad (1)$$

Fiind o proprietate de transport, **c.t.** acţionează atunci cînd există un dezechilibru (în cazul de faţă termic) între zonele din spaţiu între care are loc transportul căldurii. O metodă de măsurare a valorilor **c.t.** va consta din inducerea unui asemenea dezechilibru termic şi măsurarea temperaturii şi a timpului de relaxare necesar restabilirii echilibrului. Dimensiunile **c.t.** sînt, $W\,m^{-1}K^{-1}$. Intervalul pe care această proprietate ia valori se întinde pe 7 ordine de mărime, de exemplu, de la 0,0066 $W\,m^{-1}K^{-1}$ pentru vaporii de cloroform, la 12 200 $W\,m^{-1}K^{-1}$ pentru un cristal de cupru pur la temperatura de 20,8 K. Cîteva valori pentru **c.t.** sînt date în tabelul 1. O clasificare arbitrară a substanţelor, din punctul de vedere al valorilor **c.t.** cuprinde : materiale izolante, $\lambda = 0{,}023-0{,}12$ $W\,m^{-1}K^{-1}$; materiale de construcţie, $\lambda = 0{,}58-3{,}50$ $W\,m^{-1}K^{-1}$; metale, $\lambda = 8{,}72-458$ $W\,m^{-1}K^{-1}$.

În general, **c.t.** scade pe seara solide cristaline — materiale amorfe — lichide — gaze şi vapori, dar chiar pentru o aceeaşi substanţă, de exemplu pentru un cristal, **c.t.** depinde de modul de obţinere a cristalului şi de eventualele lui defecte. Materialele izotrope termic prezintă aceeaşi valoare a parametrului λ, indiferent de direcţia pe care se execută măsurătoarea. Substanţele anizotrope termic prezintă variaţii pronunţate

Tabelul 1

Conductivitatea termică a unor substanţe

Substanţa	Temperatura, K	λ, $W\,m^{-1}K^{-1}$
Metale		
Aluminiu 99 %	273	209,34
Argint 99,9 %	273	410,54
Aur 99,98 %	273	294,239
Cupru	293	272,16
Cupru electrolitic	273	395,42
Fier	273	45,357
	573	43,031
	1073	30,238
Oţel, OL 30	373	50,2
Oţel termorezistent	373	20,9
Oţel inox	373	16
Mercur	273	8,141
	373	36,05
Nichel	273	58,15
Plumb	273	35,12
Wolfram	273	166,309
	1273	98,855
Aliaje		
70 % Cu—10 % Ni	293	58,15
91,5 % Al — 4,6 % Cu — 1,8 % Ni — 1,5 % Mn (aliaj pentru pistoane)	493	158,168
Alamă 70 % Cu—30 % Zn	273	103,344
Bronz 90 % Cu—10 % Sn	392	41,86
Platină-Rhodiu	273	30,94
Materiale de construcţie		
Asfalt	273	1,65
Beton armat	293	1,512
Cărămidă	293	1,233
Cărămidă metalurgică	293	0,86
Şamotă	373	1,0
	773	1,26
	1273	1,745
Carton	293	0,24
Linoleum	293	0,186
Materiale izolante		
Azbest fibros	293	0,2
Azbest plăci	293	0,7
Beton poros	293	0,78
Diatomită	473	0,171
Fibre de sticlă	323	0,043
	473	0,079
Lînă	293	0,036
Lemn	20	0,1
Poliuretan	293	0,01
Turbă, blocuri	298	0,05
Solide anorganice		
Gheaţă	273	2,218
Cuarţ	273	13,6
NaCl	273	1,13
NaBr	273	2,38
KCl	273	1,13
KBr	273	2,38
MgO (periclaz)	273	34,7
$CaCO_3$ (spat)	273	4,18

Tabelul 1 (continuare)

1	2	3
Lichide anorganice		
Apă (1 bar)	273	0,551
	293	0,598
	333	0,659
	373	0,682
Dioxid de sulf lichid	273	0,211
	373	0,149
Dioxid de carbon lichid	285	0,192
Sulfură de carbon	273	0,169
	373	0,145
Acid acetic 100 %	273	0,176
	373	0,155
Acid clorhidric 30 %	273	0,388
Acid sulfuric 98 %	273	0,307
Amoniac lichid	273	0,51
Lichide organice		
Acetonă	273	0,174
	373	0,151
Alcool etilic 100 %	273	0,171
	373	0,162
Benzen	273	0,151
	373	0,125
Cloroform	273	0,142
	373	0,092
Fenol (topitură)	333	0,137
	393	0,216
Hexan	273	0,137
	373	0,137
Toluen	273	0,14
	373	0,118
Gaze şi vapori		
Acetilenă	273	0,017
	373	0,023
Aer	273	0,024
	373	0,032
	473	0,039
Clor	273	0,0072
	473	0,0124
Etenă	273	0,016
	673	0,075
Metan	273	0,03
	673	0,072
Oxid de carbon	273	0,023
	573	0,042
Dioxid de carbon	273	0,0146
	873	0,0597
Vapori de apă	273	0,1616
	373	0,0239
	473	0,033
	673	0,0549
	873	0,082
	1073	0,114

ale **c.t.** în funcţie de direcţia de măsură. În această categorie intră, printre altele, monocristalele, materialele fibroase, lemnul. În tabelul 2 este prezentată anizotropia termică a unor materiale lemnoase. Există cazuri în care anizotropia este indusă de modul de prelucrare. Laminarea, extruderea, forjarea conduc la valori diferite al **c.t.** pe direcţii diferite. **C.t.** apare astfel ca o proprietate de punct. Funcţia care redă variaţia **c.t.** se raportează la un triedru de referinţă. Pentru structura acestui triedru şi integrarea lui în problemele de transfer termic, v. *Conducţie termică*. Temperatura, presiunea,

Tabelul 2

Conductivitatea termică a lemnului pe diferite direcţii ($Wm^{-1}K^{-1}$)

Specia	axială	radială	tangenţială
Stejar	0,37	0,19	0,12
Frasin	0,30	0,17	0,16
Pin	0,7	0,13	0,10

radiaţiilor radioactive, ionizante, structura microscopică a substanţelor influenţează **c.t.**

C.t. *a solidelor.*

Ca menţiune generală, se constată deosebiri importante între **c.t.** a materialelor metalice, cele care conduc bine şi electricitatea, şi a celor nemetalice (dielectrice). În teoria modernă a căldurii se consideră că în metale căldura este transportată prin electroni liberi (de valenţă) şi prin fononi. Fononii sînt unde de vibraţie sonoră. Ei sînt echivalenţii fotonilor electromagnetici pentru domeniul de frecvenţe acustice.

C.t. *a dielectricilor solizi.* Pentru aceste substanţe, **c.t.** este rezultatul vibraţiei termice a reţelelor cristaline, vibraţii care pot fi privite ca o suprapunere de unde elastice de frecvenţe din domeniul acustic. De la o suprafaţă la alta a unui solid cristalin, suprafeţe aflate la temperaturi diferite, energia termică este transportată prin radiaţie acustică. Procesul nu se deosebeşte de transmiterea energiei electromagnetice decît prin domeniul de frecvenţe implicat. Dacă unei cuante de energie din acest domeniu, unui fonon i se ataşează o imagine corpusculară, particulelor echivalente fononilor li se poate aplica teoria molecular-cinetică clasică. Rezultă pentru **c.t.** o relaţie de forma :

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{w} \rho \bar{l} c_v \qquad (2)$$

în care parametrul $\bar{w}$ este viteza sunetului în materialul respectiv. Conform teoriei lui Debye, purtătorii energiei termice în dielectrici sînt unde acustice. Dacă aceste unde nu sînt atenuate, **c.t.** este infinită. Este cazul cristalelor ideale, cristale lipsite de defecte ale substanţelor pure. Vibraţiile particulelor din nodurile reţelelor cristaline sînt armonice, iar suprapunerea oscilaţiilor armonice se face fără atenuare. Considerînd ca o măsură a atenuării rezistivitatea termică (inversul **c.t.**), rezultă că pentru cristale ideale rezistivitatea termică este mică, deci **c.t.**, mare. Fononii sînt atenuaţi numai în urma coliziunilor cu suprafeţele ce mărginesc cristalul. Există deci o legătură între **c.t.** şi dimensiunile cristalului. Acest efect, descoperit de Biermasz şi Haas (1938), este sesizabil la temperaturi sub 5 K. În cazul cristalelor ideale, se citează, pe lîngă **c.t.** a cuprului, menţionată anterior, **c.t.** a unui cristal pur de safir (oxid de aluminiu) : 6000 $W m^{-1}K^{-1}$ la 50 K. Reţelele cristaline ale solidelor prezintă, în absenţa unei purificări avansate, defecte ca de exemplu, fracturi ale planelor reţelelor apărute în cursul cristalizării sau provocate mecanic, impurităţi chimice, atomi străini în reţea, porţiuni ale structurii orientate diferit (structuri mozaic). Pentru aceste solide, **c.t.** este mai redusă. Fononii transportori ai energiei termice nu se mai compun armonic, ciocnirile dintre ei au ca efect apariţia unei rezistenţe la transferul conductiv. Debye şi Peierls explică fenomenul prin modificarea drumului liber mijlociu şi prin două tipuri de interacţiuni fononice. Doi fononi se pot ciocni formînd un nou fonon de energie egală cu suma fononilor iniţiali. Un asemenea fenomen nu modifică sensul şi valoarea fluxului termic. Un alt tip de interacţiune constă în atenuarea reciprocă a fononilor. Ener-

gia fononilor incidenți nu se mai conservă în cea a fononului rezultant; apare astfel o rezistență termică.

C.t. *a substanțelor amorfe*, a sticlelor, este explicată în mod asemănător. Există și în structura acestor materiale un grad de ordonare, la o scară mai redusă decît în cazul rețelelor cristaline (cristalite). Atenuarea fononilor va fi mai accentuată, rezistivitatea termică mai mare și deci **c.t.** a acestor solide va fi mai mică. Cuarțul prezintă în stare cristalină și sticloasă **c.t.** care diferă cu un ordin de mărime.

C.t. *a metalelor și a semiconductorilor* se datorește pe de o parte fononilor, pe de altă parte electronilor liberi din rețeaua metalică. Cele două mecanisme de transport al energiei termice conduc la valori ale lui λ care însumează contribuția fiecăruia:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_f \qquad (3)$$

indicii e și f se referă, respectiv, la transportul prin electroni și prin fononi. Ca și fononii, electronii suferă procese de atenuare energetică, reducîndu-se **c.t.** În metale, participarea mecanismului electronic este de cca 30 de ori mai importantă decît mecanismul fononic. Pentru structuri metalice mai puțin ordonate (cazul aliajelor), contribuțiile celor două mecanisme devin comparabile. *Legea Wiedemann-Franz*. La temperaturi obișnuite, conductivitatea electrică și **c.t.** ale metalelor pot fi corelate direct, ceea ce demonstrează înrudirea fenomenelor

$$\lambda = \mathrm{Lo} \cdot \sigma \cdot T \qquad (4)$$

în care σ este conductivitatea electrică, $\Omega\,m^{-1}$, iar Lo este constanta lui Lorentz, $2{,}45 \times 10^{-8}\ W\Omega^{-1}K^{-2}$. Presupunînd **c.t.** dată de relația (4) ca fiind numai rezultatul transportului electronic, contribuția transportului fononic se poate deduce din relația (3). Verificări experimentale sînt posibile prin măsurarea **c.t.** în cîmpuri magnetice de mare intensitate care împiedică transportul electronic. *Aliajele* nu pot fi caracterizate unitar din punct de vedere al **c.t.** Structura diferită la nivel microscopic a eutecticelor, soluțiilor solide, a compușilor chimici intermetalici explică **c.t.** În fig. 1 este redată variația parametrului λ cu compoziția, într-un sistem format din două metale A și B. În cazul curbei (a), cele două metale formează un eutectic. **C.t.** variază practic liniar cu compoziția, de unde se deduce că structura cristalină a fiecărui metal se păstrează în eutectic. Acesta este un amestec solid de cristale din fiecare metal, căldura fiind transportată independent de fiecare tip de cristal în parte. Abaterile de la linia dreaptă se datoresc atenuării fenomenelor de transport între cristale alcătuite din substanțe diferite. Cazul (b) corespunde metalelor care, pe un domeniu limitat, formează soluții solide continue.

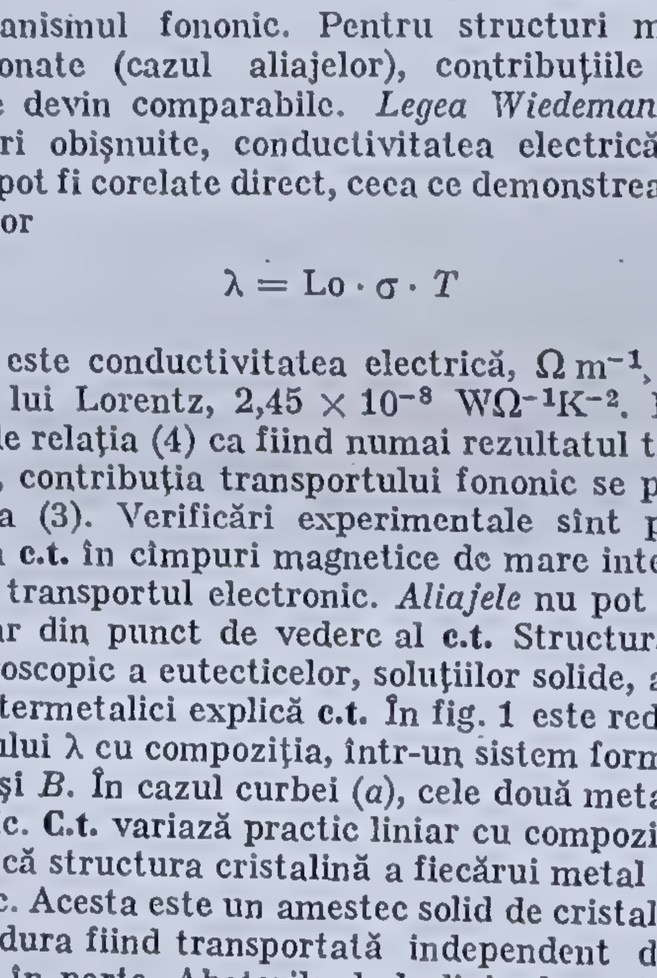


Fig. 1. Conductivitatea termică a aliajelor: *a* — eutectic; *b* — soluție solidă.

Adăugarea de component B în A sau A în B are efectul unei impurificări, de unde rezultă o scădere a **c.t.** Noi cantități adăugate nu mai modifică esențial **c.t.**, care rămîne practic constantă. În cazul compușilor chimici intermetalici, curba **c.t.** prezintă un extrem deoarece compusul intermetalic are o structură cristalină proprie, bine definită, prezentînd deci o atenuare mai redusă a transportului termic. *Semiconductoarele* își datoresc **c.t.** ambelor mecanisme descrise. Contribuția fononilor este importantă la temperaturi coborîte. La temperaturi ridicate, mecanismul electronic poate deveni preponderent.

Efectul transformărilor de fază ale solidelor este sesizabil la substanțele polimorfe. Trecerea dintr-o formă cristalină în alta este însoțită de o variație bruscă a **c.t.**, datorită rearanjării structurii rețelei. În fig. 2 este prezentat cazul sulfului.

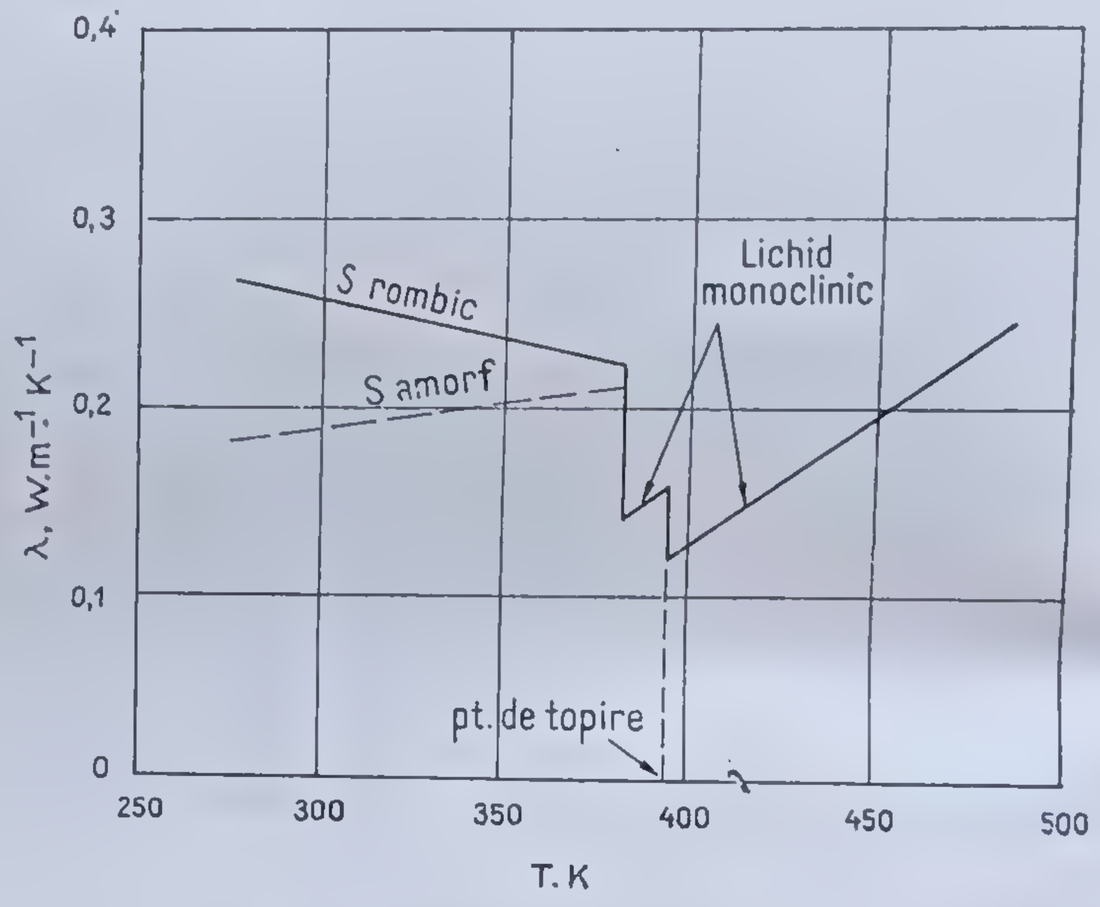


Fig. 2. Conductivitatea termică a sulfului.

C.t. *a fluidelor.*

Mecanismul transmiterii căldurii prin conducție în substanțele lichide sau gazoase este asemănător celui descris pentru solide, dar confirmările experimentale sînt mai dificile deoarece inducerea unui dezechilibru termic între zone ale fluidului provoacă și transferul convectiv. Structura comparativ mai dezordonată a lichidelor este dublată de scăderea așteptată a **c.t.** O excepție o constituie bismutul a cărei variație a **c.t.** în vecinătatea temperaturii de topire este ilustrată în fig. 3. Fenomenul trebuie corelat cu variația vitezei sunetului,

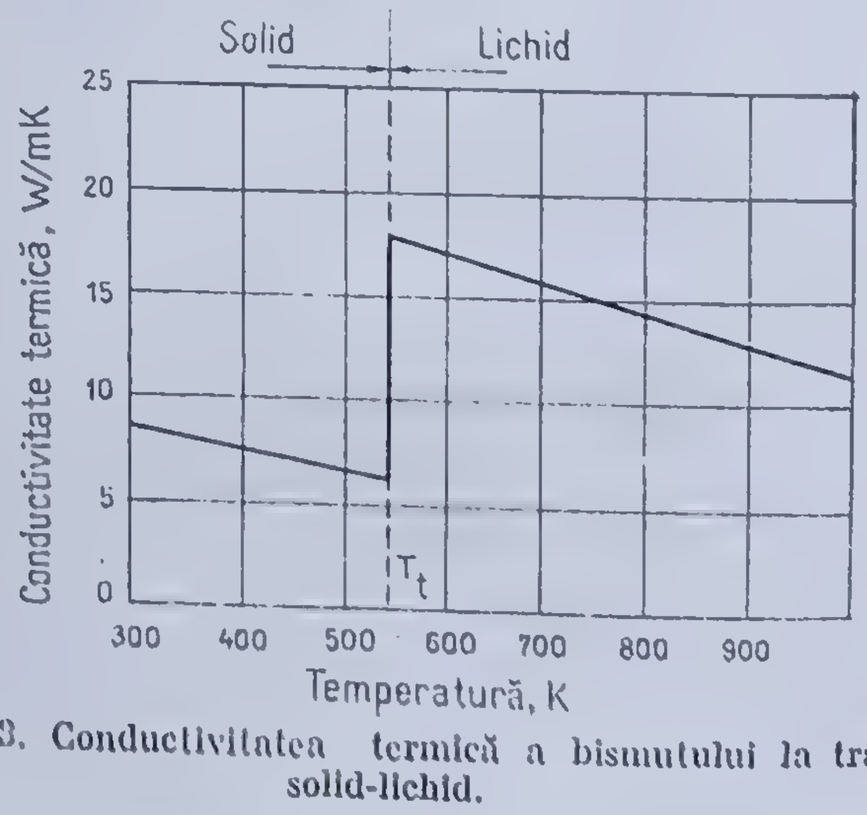


Fig. 3. Conductivitatea termică a bismutului la tranziția solid-lichid.

mai mare în bismut lichid decît în solid. C.t. crescută a lichidului se datorează transportului fononic crescut în lichid. Relaţii de calcul mai uzuale pentru c.t. lichidelor sînt :

Ecuaţia Bridgman :

$$\lambda = \frac{2}{z^3} Rw_s \qquad (5)$$

unde z este distanţa medie între centrele moleculelor.

Corelaţia Weber :

$$\lambda = 0{,}358\, c_p \frac{\varrho_l}{\varrho_{H_2O}} \sqrt{\frac{\varrho_l}{M\varrho_{H_2O}}} \qquad (6)$$

conţine proprietăţi macroscopice ale lichidului studiat (indicele *l*) şi ale apei (indicele H_2O). Analize cu radiaţii X au confirmat asemănări între structura lichidelor şi a solidelor (rudimente de structură cristalină). Existenţa cristalelor lichide ce prezintă unele proprietăţi ale cristalelor anizotrope vine în sprijinul acestei afirmaţii. Aşa se explică, printre altele, valorile mari ale c.t. a apei lichide (v. tabelul 1). C.t. redusă a gazelor este explicată prin marea mobilitate a moleculelor şi absenţa oricărei ordonări. Teoria molecular-cinetică permite evaluarea c.t., cu relaţia :

$$\lambda = \frac{1}{3} \varrho \bar{w} \bar{l} c_v = \eta_l c_v \qquad (7)$$

unde η_l este viscozitatea gazului. Din cauza simplificărilor introduse de modelul gazului ideal, coeficientul numeric 1/3 nu este corect. Modificări ale modelului au condus la alte valori ale coeficientului, dar nici una nu descrie satisfăcător cazul real. Cauza constă într-un deficit de esenţă al acestor deduceri. Teoria molecular-cinetică şi distribuţiile maxwelliene implicate sînt aplicabile pentru condiţii de echilibru. Acest echilibru nu este afectat de ciocnirile moleculelor, în sensul acestei teorii. C.t. este, aşa cum s-a arătat, o proprietate de transport, de dezechilibru, definită pe baza unui gradient. Acest dezechilibru este treptat anulat de mişcarea moleculelor, fenomene care nu sînt cuprinse în teoria menţionată. Tratarea matematică a acestor cazuri, dificilă, a fost făcută de Chapman şi Enskog pentru mici abateri de la echilibru, cînd se pot aplica încă distribuţiile maxwelliene. Pentru gaze monoatomice se obţine :

$$\lambda = \frac{5}{z} \eta_l c_v \qquad (8)$$

Dezvoltări ulterioare ale teoriei lui Chapman şi Enskog, în cadrul termodinamicii proceselor ireversibile, au condus la relaţia lui Eucken :

$$\lambda = \eta_l c_v \left(9 \frac{c_p}{c_v} - 5 \right) \qquad (9)$$

Un criteriu Prandtl pentru gaze, dedus din această teorie este :

$$\mathrm{Pr} = \frac{4\, c_p}{9c_p - 5c_v} \qquad (10)$$

care a fost confirmat experimental.

În absenţa determinărilor de c.t., acest parametru se poate calcula, pentru gaze cu relaţia lui Maxwell :

$$\lambda = 0{,}25 \left(9 \frac{c_p}{c_v} - 5 \right) c_v \eta \qquad (11)$$

Pentru amestecuri de gaze, c.t. medie se obţine ponderînd c.t. ale componenţilor amestecului, cu fracţiile molare respective, x_i :

$$\bar{\lambda} = \sum_i x_i \lambda_i \qquad (12)$$

C.t. *aparentă*.

Există unele materiale, îndeosebi solide, cu largi aplicaţii industriale, pentru care mecanismul transportului termic conductiv este greu de caracterizat cantitativ. Este cazul materialelor ceramice, refractare, elastomerilor, pieilii, pulberilor, substanţelor compozite, armate cu reţele metalice, fibre de sticlă etc. Ele sînt în genere structuri eterogene, amestecuri de solide amorfe, cristaline şi fluide. Măsurătorile de c.t. dau o valoare aparentă, globală a fenomenului conductiv care, în asemenea cazuri, este însoţit şi de transport convectiv şi radiativ. În cazul în care materialul este alcătuit din componenţi care îşi păstrează individualitatea în structura compusului, c.t. se poate calcula făcînd o medie ponderată a c.t. pentru substanţele constitutive. În structurile în care, pe lîngă solide există interstiţii ocupate de fluide, erorile acestei metode sînt mari. Se citează în continuare cazul materialelor plastice expandate, celulare, curent folosite ca izolaţii termice. C.t. aparentă însumează următorii termeni :

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 \qquad (13)$$

indicii 1, 2, 3, 4 referindu-se, respectiv, la conducţia în solid, conducţia în gazul interstiţial, contribuţia radiaţiei termice şi a convecţiei. Pentru materialele celulare cu celule sub 4 mm efectul convecţiei se poate neglija. Au fost observate variaţii ale c.t. pentru aceste materiale cu densitatea aparentă şi grosimea stratului. La densităţi mici, c.t. este mare, probabil datorită efectului radiativ important. Pe măsura creşterii densităţii aparente, c.t. scade, trece printr-un minim după care creşte din nou, probabil datorită conducţiei solidului, ce devine fenomenul preponderent. Variaţia c.t. cu grosimea stratului este explicată prin creşterea sau scăderea contribuţiei radiaţiei suprafeţelor ce mărginesc materialul. În cazul straturilor granulare (umpluturi de materiale inerte, straturi de catalizator), c.t. este definită ca o mărime efectivă. C.t. *efectivă* înglobează, de asemenea, diferite mecanisme de transport termic şi figurează ca un parametru în anumite modele matematice ce descriu aceste sisteme.

Variaţia C.t. *cu temperatura*

Procesele care determină transferul termic în solide sînt diferit influenţate de temperatură. Pentru solidele dielectrice, c.t. variază, de obicei, cu maxim în funcţie de temperatură. Pentru diamant, curba reprezentativă este prezentată în fig. 4. În cazul metalelor, dacă se neglijează contribuţia fononilor, rezultatul este o scădere a c.t., constatată experimental. Excepţie fac cuprul şi aluminiul, precum şi unele

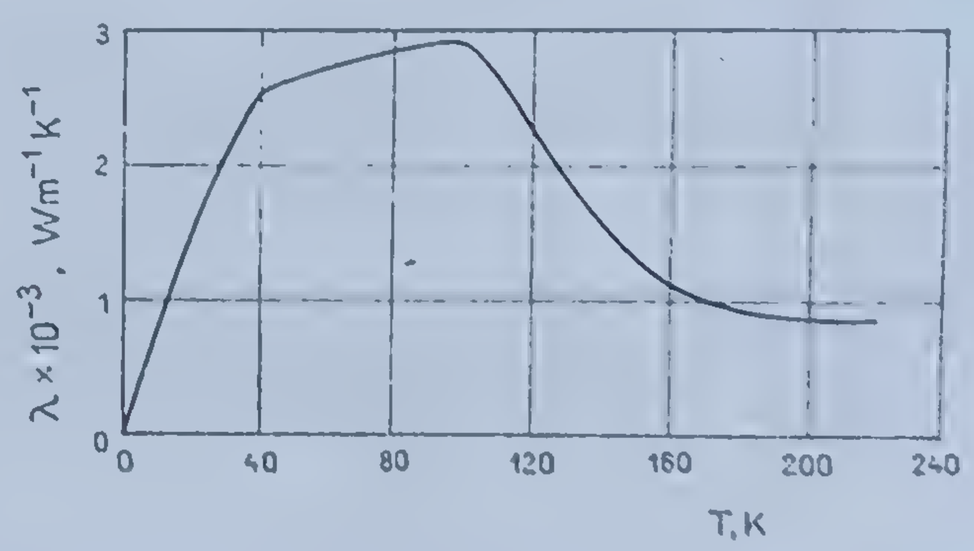


Fig. 4. Variaţia conductivităţii termice a diamantului cu temperatura.

aliaje, mai ales la temperaturi înalte. Corelații empirice uzuale sînt de forma :

$$\lambda = \lambda_0 + b(T - 273) \qquad (14)$$

unde λ_0 este **c.t.** la 273 K. Pentru lichide, **c.t.** scade, de regulă, cu temperatura. Apa și glicerina constituie excepții. Și pentru lichide se folosesc relații empirice de tipul (14). Variația **c.t.** cu temperatura în cazul gazelor se poate aprecia cu ecuația lui Sutherland :

$$\lambda = \lambda_0 \frac{273 + c}{T + c} \left(\frac{T}{273}\right)^{3/2} \qquad (15)$$

în care c este o constantă caracteristică fiecărui gaz.

Supraconductivitatea, creșterea conductivității electrice a substanțelor în vecinătatea lui 0 K, este însoțită și de o mărire a **c.t.** Apropierea de 0 K înseamnă creșterea stării de ordonare a atomilor și moleculelor și deci o atenuare mai redusă a fenomenelor de transfer termic. Se citează cazul heliului lichid, în care transportul căldurii nu mai este rezultatul transferului energetic între atomi apropiați ci, probabil, are loc ca urmare a deplasării, în sensuri contrare, a componenților He II. Această deplasare nu întîmpină rezistență datorită unei alte proprietăți remarcabile a acestui element, suprafluiditatea. (v. *Heliu*).

Variația **c.t.** *cu presiunea.*

Presiunile mari aplicate solidelor provoacă modificări în structura cristalină. După cum aceste modificări favorizează sau atenuează transportul căldurii, efectul presiunii va fi o creștere a **c.t.** (cazul plumbului, staniului, zincului) sau o scădere a sa (cazul fierului, argintului, cuprului, nichelului, bismutului). Constatările sînt valabile pentru domeniul de presiuni care provoacă deformări elastice ale materialelor. Variația **c.t.** cu presiunea este liniară. Aceeași variație liniară este întîlnită în cazul substanțelor amorfe. **C.t.** a acestora crește cu presiunea, probabil datorită contactului mai bun intermolecular. Lichidele prezintă o comportare similară solidelor. La creșterea presiunii de la 1 la 12 000 bar, **c.t.** crește de cca două ori. La presiuni moderate, **c.t.** a gazelor nu variază sensibil cu presiunea. La presiuni mici, creșterea drumului liber mijlociu poate fi marcată, ajungînd ca în condiții de vid avansat acesta să fie de ordinul de mărime al dimensiunilor recipientului sau chiar să fie limitat de acesta. **C.t.** a gazelor va depinde de presiune într-un mod care amintește de efectul Biermasz-Haas (variația **c.t.** cu dimensiunile cristalelor). Acest fenomen este folosit în construcția unor aparate de măsură a vidului înaintat. La presiuni înalte, atît **c.t.** cît și alte proprietăți de transport cu care aceasta este corelată (v. relația (7)), cresc. Tendința este mai accentuată la gaze poliatomice.

Determinarea experimentală a **c.t.**

Pentru măsurarea **c.t.** *a solidelor* se folosesc, printre altele, metoda Bock și metoda La Mort. Metoda Bock măsoară cantitatea de căldură transmisă într-un timp dat printr-o placă din materialul solid studiat. Placa este așezată în contact cu două incinte termostatate, menținute la temperaturi diferite. Un termoregulator permite încălzirea plăcii atîta timp cît temperatura acesteia tinde să scadă sub t_1 (v. fig. 5). Cantitatea de căldură introdusă în sistem este q. Durata operației este τ. Geometric, placa este caracterizată de grosimea δ, măsurată cu micrometre atașate aparatului și de aria expusă încălzirii, A. Rezultă pentru **c.t.** următoarea relație :

$$\lambda = \frac{q}{\tau} \frac{\delta}{A(t_1 - t_2)} \qquad (16)$$

Metoda La Mort se bazează pe transferul termic printr-un perete format din placa solidă de studiat și o placă etalon (de exemplu, din cristal). O față a plăcii este încălzită electric. În regim nestaționar, termocuplele aparatului măsoară temperaturile pe cele două plăci, Δt_1, respectiv Δt_2. **C.t.** rezultă din ecuația :

$$\lambda_p = \frac{\lambda_e}{\delta_e} \delta_p \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \qquad (17)$$

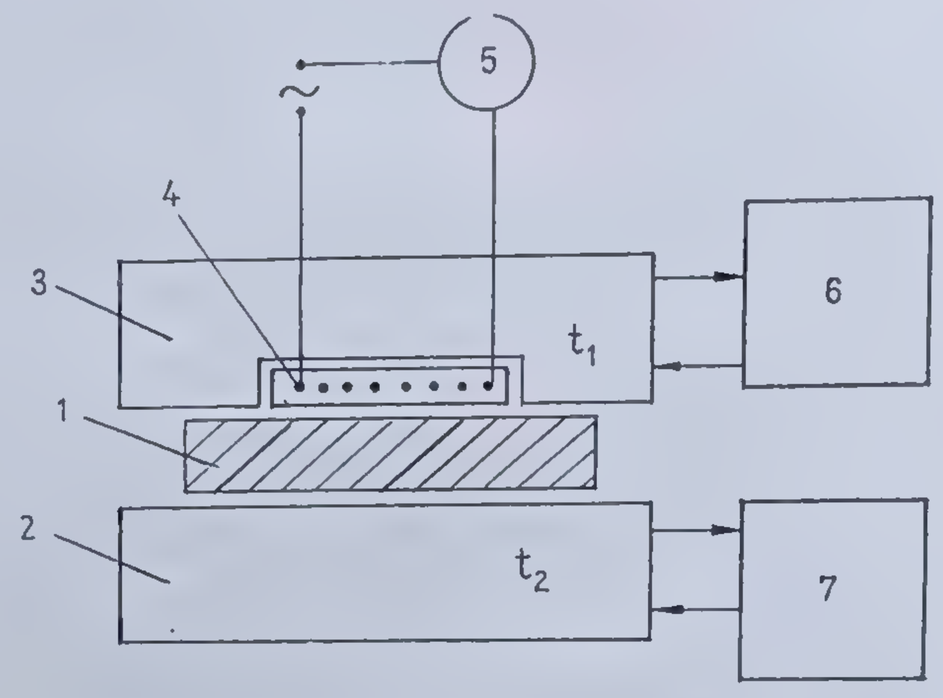


Fig. 5. Schema aparatului *Bock* pentru măsurarea conductivității termice a solidelor :
1 — placa de conductivitate termică necunoscută ; *2*, *3* — incinte termostatate ; *4* — încălzire electrică ; *5* — contor electric ; *6*, *7* — termostate.

unde indicele p se referă la placa de probă, iar e la placa etalon (v. fig. 6).

Măsurarea **c.t.** *granulelor catalitice* nu se poate efectua cu ajutorul metodelor descrise din cauza dimensiunilor mici și imposibilității de a planta termocuple fără a altera

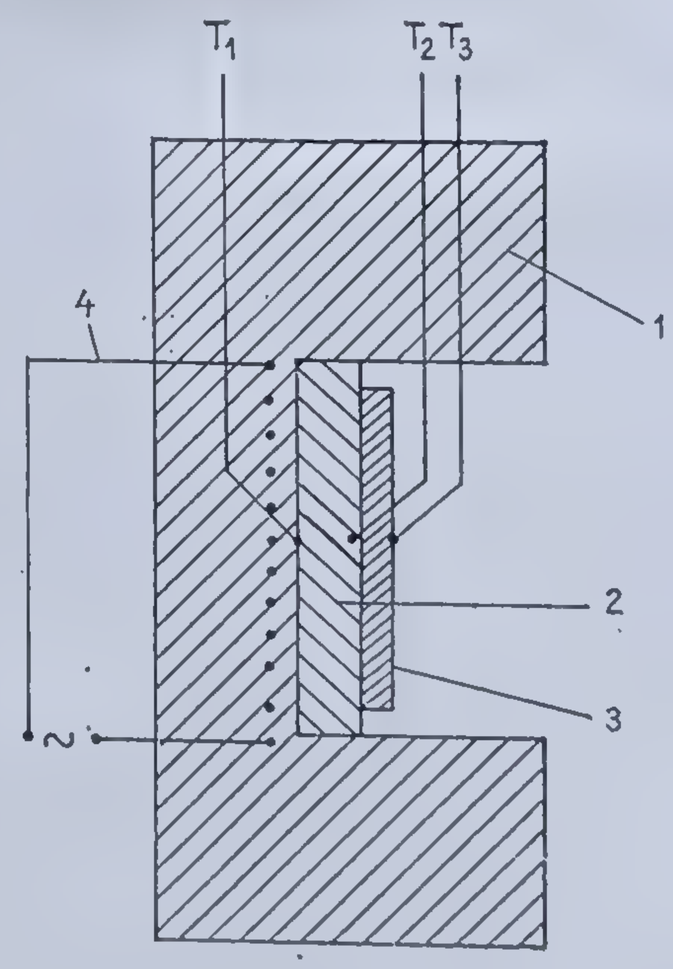


Fig. 6. Schema aparatului *La Mort* pentru determinarea conductivității termice a solidelor :
1 — cuptor ; *2* — placă de **c.t.** necunoscută ; *3* — placă etalon ; *4* — încălzire electrică ; T_1, T_2, T_3 — termocuple.

proprietățile conductive ale granulei. Nici măsurarea **c.t.** a unui eșantion de dimensiuni mari din materialul granulei nu duce la rezultate corecte căci, așa cum s-a arătat, prelucrarea mecanică a solidului poate induce variații ale

c.t. A fost propusă o celulă tubulară de diametru egal cu dimensiunea particulelor. Acestea sînt așezate cap la cap în celulă. Descărcări electrice induc un salt termic brusc după care sistemul revine la echilibru. Măsurarea temperaturilor pe durata timpului de relaxare și introducerea acestor măsurători într-un model matematic al celulei permit identificarea **c.t.**, care este un parametru al acestui model. *Pentru fluide*, celulele experimentale împiedică, prin construcția lor, transferul termic prin convecție. O construcție propusă este reprezentată schematic în fig.7 ; celula a fost

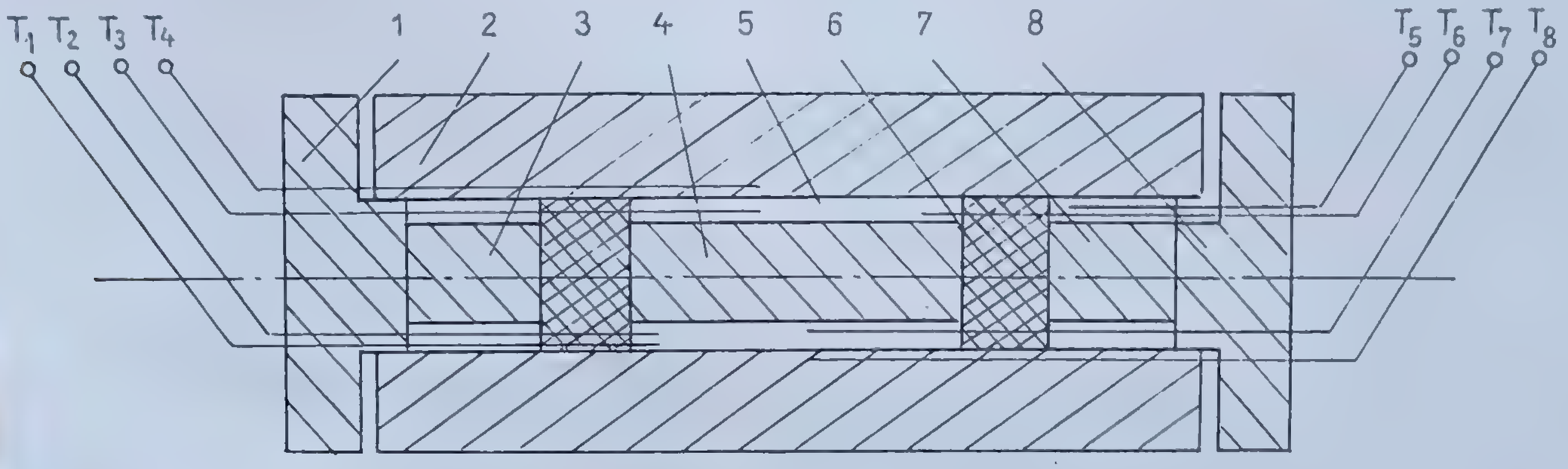


Fig. 7. Celulă pentru măsurarea conductivității termice a gazelor :
1, *8* — capace : *2* — cilindru exterior ; *3*, *4*, *7* — cilindri interiori prevăzuți cu încălzire electrică ; *5* — spațiu ocupat de proba de gaz ; *6* — inele teflon ; T_1 — T_8 — termocuple.

folosită pentru determinarea **c.t.** a gazelor și a amestecurilor de gaze. Fluidul este introdus într-un spațiu inelar de 0,32 mm grosime, spațiu divizat de garnituri de teflon. Corpul cilindric central este prevăzut cu o rezistență electrică pentru încălzire. Măsurătorile se fac cu termocuple, iar **c.t.** rezultă și în acest caz printr-o metodă de identificare a parametrilor unui model matematic atașat celulei.

Notații :

λ — conductivitate termică, $W\,m^{-1}K^{-1}$
q — flux termic, Wm^{-2}
T, t — temperatura absolută, K
$\bar{w}$ — viteza, $m\,s^{-1}$
ρ — densitate, $kg\,m^{-3}$
l — drumul liber mijlociu al particulelor, m
c_v — căldura specifică la volum constant, $J\,kg^{-1}K^{-1}$
R — constanta universală a gazelor
w_s — viteza sunetului, $m\,s^{-1}$
M — masa molară, $kg\,kmol^{-1}$
c_p — căldura specifică la presiune constantă, $J\,kg^{-1}K^{-1}$
η — viscozitate dinamică, Pa s
Pr — criteriul lui Prandtl
τ — timp, s.

Bibl.: Eckert, E. R. G. și Drake, R. M., *Analysis of Heat and Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1972 ; Isacenko, V. P., Osipova, V. A. și Sukomel, A. S., *Heat Transfer*, Mir, Moscva, 1977 ; Stewart, W. E., Sorensen, J. P. și Teeter, B. C., *Ind. Engng. Chem. Fundamentals*, *17* (3), 1978, p. 221 ; Yorizane, M., Yoshimura, S., Masuika, H. și Yoshida, H., *Ind. Engng. Chem. Fundamentals*, *22*(4), 1983, p. 454 și 458 ; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1984.

CONDUCTOMETRIE, măsurarea conductanței soluțiilor de electrolit. Informațiile obținute vizează aspecte structurale și analitice. În cea de-a doua alternativă (V. *Titrare conductometrică*), metoda este nespecifică și oferă un răspuns rapid și reproductibil. C. se efectuează cu aparatură simplă și ieftină (conductometre, celule de conductibilitate), cu manipulare ușoară. Conductometrele se construiesc pe principiul punții Wheatstone, utilizată la determinarea rezistențelor. Pentru eliminarea modificărilor de concentrație ionică de la electrozii celulei de conductibilitate, soldate cu apariția unei polarizări și în consecință cu modificarea conductanței, pentru alimentarea conductometrului se recurge la curentul alternativ. Cele mai multe circuite utilizate lucrează în domeniul de frecvență cuprins între 60 și 10^4 Hz și la o tensiune de 6—10 V. În figura 1 este schițată schema unui circuit de mare precizie (există conductometre la care determinarea conductanței se face cu erori de 10^{-2}%). Pentru echilibrarea punții, punctele A și B trebuie să aibă potențiale egale și de aceeași fază, ceea ce se realizează prin ajustarea rezistenței R și a capacității C. Măsurătorile sînt dependente de frecvență

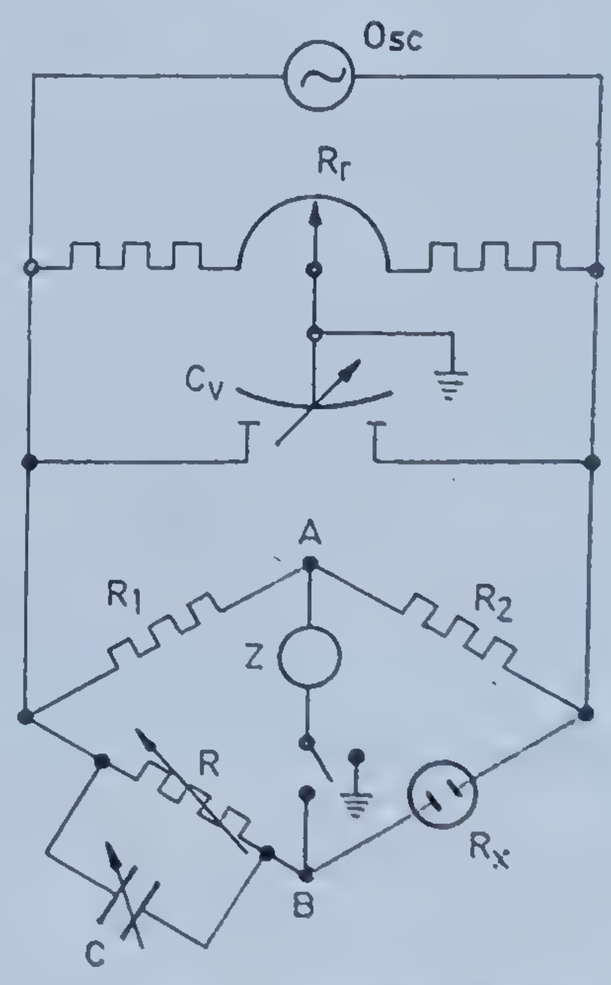


Fig. 1. Punte de rezistență de mare precizie :
Osc : oscilator (generator de curent alternativ) ; R_r și C_v : rezistență și condensator de reglare ; C : condensator variabil cu aer ; R : rezistență variabilă ; R_1, R_2 : rezistențe de precizie ; Z : instrument de zero.

deoarece celula de conductibilitate manifestă efecte capacitive ; pentru minimizarea lor se recurge la platinarea electrozilor celulei, dar fără a depăși anumite limite (se evită suprafața specifică prea mare, mai ales în soluții diluate, în care

adsorbția pe negrul de platină poate genera erori). Rezistențele de precizie R_1 și R_2 sînt egale ($\sim 1\,000\ \Omega$) și au unghiul de fază neglijabil (impedanțele lor de frecvență, de pînă la mii de Hz, sînt în esență egale cu rezistențele în curent continuu). Rezistența variabilă R conține elemente avînd capacități minime între elemente, iar condensatorul (cu aer) variabil, C, se utilizează pentru echilibrarea unghiului de fază. Rezistența reglabilă R_f și condensatorul variabil C_v elimină zgomotul de fond al capacităților parazite. Elementele punții necesită blindaj. Oscilatorul și detectorul D nu trebuie să genereze capacități adiționale. Foarte răspîndite sînt conductometrele avînd la bază circuite ca acelea utilizate în ohmmetre (de alt tip decît cel al punții Wheatstone). Ele permit indicarea continuă a conductanței (aparatul e gradat în unități de conductanță, Siemens), cu erori de 1 % sau mai mici. Măsurători de diferențe de conductanțe se pot efectua cu circuitul schițat în figura 2. Alimentarea celor

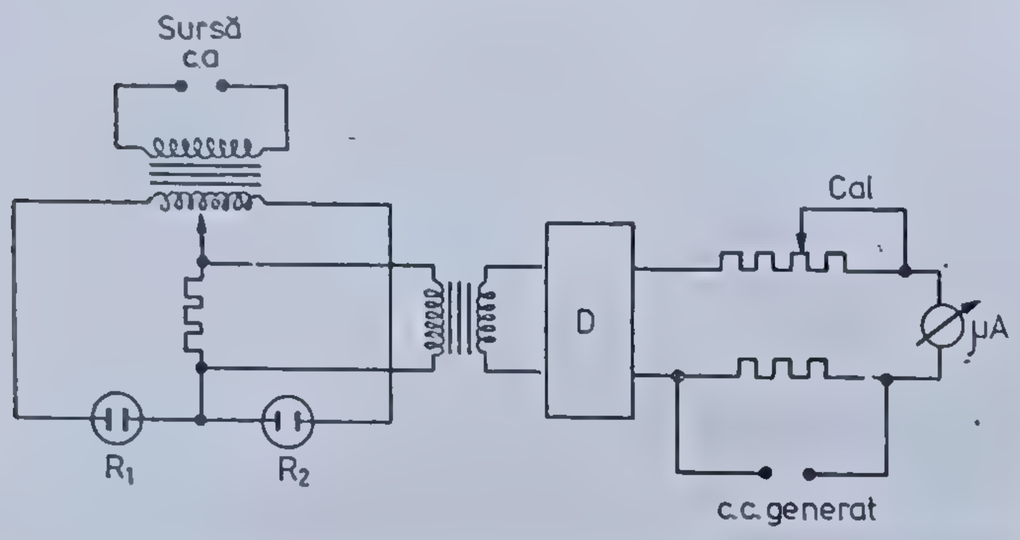


Fig. 2. Circuit de tip ohmetru, destinat măsurătorilor de diferență de conductanță.
c.a.: curent alternativ; *c.c.*: curent continuu; R_1, R_2: rezistențele celulelor de conductibilitate; D: demodulator; *Cal*: calibrare: μA: microampermetru de curent continuu.

două celule de conductibilitate (avînd rezistențele R_1 și R_2) cu o tensiune alternativă stabilizată cauzează curenți opuși, care se scad. Scurgerea curentului net prin rezistența R generează o diferență de potențial proporțională cu diferența de conductanță. Pentru măsurători, soluția de electrolit se introduce într-o celulă (de conductanță), avînd un spațiu determinat între cei doi electrozi fixați în pereții celulei. În expresia conductanței q (v. *Conductanță electrică*), definită ca valoare reciprocă a rezistenței soluției de electrolit ($q = R^{-1} = \rho^{-1}\frac{s}{j} = \lambda \cdot C^{-1}$, unde C este constanta vasului și are dimensiunea L^{-1}). Celulele avînd constanta C mare ($1-10^2\ cm^{-1}$) se utilizează la soluțiile avînd bună conductanță (figura 3a), iar cele care au constanta C mică ($10^{-2}-1\ cm^{-1}$) sînt destinate măsurătorilor în soluții mai slab conductoare (figura 3b). Determinarea constantei vasului se face folosind

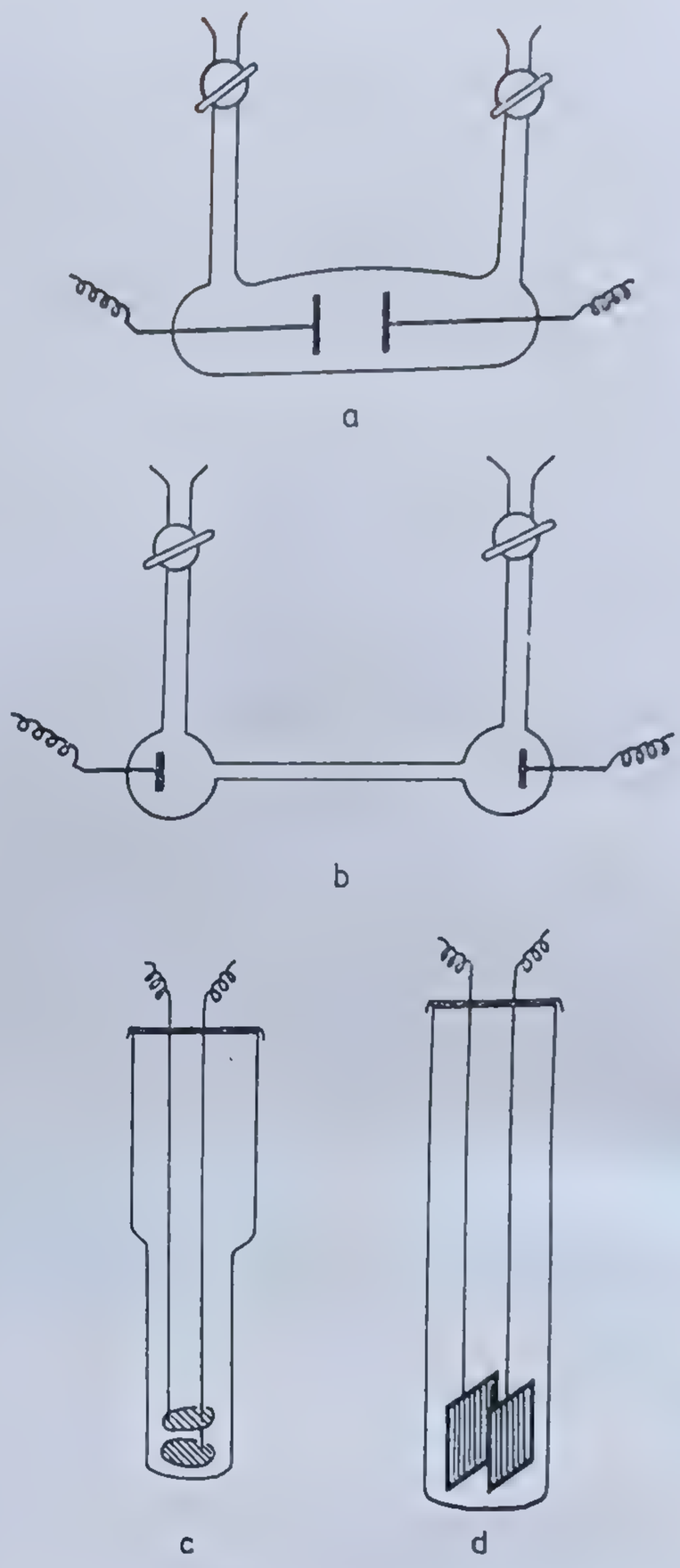


Fig. 3. Celule (vase) destinate măsurătorilor de conductanță: celule avînd conductanță mare destinate soluțiilor bune conductoare (*a*); celule avînd conductanță mică, destinate soluțiilor slab conductoare (*b*); celule utilizate la titrare conductometrică (*c* și *d*).

soluții etalon (de obicei de KCl în apă), avînd conductivitatea λ bine determinată (v. tabelul 1). Cunoscînd C și R^{-1} ($= q$) a soluției se poate calcula apoi conductivitatea λ a soluției cercetate ($\lambda = C/R = Cq$).

Tabelul 1

Conductivitatea soluțiilor apoase de KCl

Concentrația		($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)				Domeniul constantei C a celulei
Normalitatea	g/1000 g soluție	0°C	18°C	20°C	25°C	
1	71,3828	$0,08543_0$	$0,00820_1$	$0,10202_4$	$0,11173_3$	5—200
0,1	7,43344	$0,00715A_2$	$0,011101_9$	$0,011667_6$	$0,012886_2$	0,5—20
0,001	0,746658	$0,0007751_9$	$0,0012220_9$	$0,0012757_2$	$0,0014114_5$	0,05—2

Electrozii utilizați în conductometrie sînt confecționați din platină și, aproape întotdeauna, platinați, pentru a se mări mult (cu cca două ordine de mărime) suprafața lor efectivă. Pe această cale se minimizează polarizarea, soldată cu mari efecte capacitive ale celulei. Platinarea se efectuează prin electroliză : electrozii se introduc într-o soluție de acid hexacloroplatinic $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ M adiționat de acetat de plumb $8 \cdot 10^{-4}$M. Sensul curentului continuu se inversează după fiecare minut. După obținerea unui depozit negru și catifelat electroliza se întrerupe, iar electrozii se spală cu apă distilată, iar apoi se elimină gazele ocluse prin electroliză, timp de 30 min, în soluție apoasă diluată de H_2SO_4, inversînd sensul curentului continuu, după fiecare minut. Urmează o ultimă spălare, după care electrozii se păstrează în apă de conductibilitate pînă la utilizare.

Apa de conductibilitate. Conductanța măsurată în soluții apoase însumează conductanța apei și a electrolitului dizolvat. De aceea, din valoarea experimentală a lui q (sau λ) se scade valoarea ce revine apei. Cînd ele diferă foarte mult, neglijarea acestei corecții nu aduce prejudicii măsurătorilor. Conductivitatea apei ultrapure este de $3{,}84 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, la 18°C. Apa ultrapură se obține după distilări repetate, în condiții speciale și se păstrează cu multă atenție, ferind-o de agenți de poluare atmosferică (în special CO_2) sau de altă proveniență. Pentru măsurători obișnuite se utilizează o „apă de echilibru", a cărei conductivitate $\lambda = 0{,}8 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

CONDUCȚIA ELECTRICĂ A POLIMERILOR, fenomen care implică, ca și în cazul materialelor conductoare convenționale (metale, semiconductori, electroliți), următoarele două procese : generarea purtătorilor de sarcină și transportul acestora sub acțiunea unui cîmp electric exterior. Polimerii organici sînt în general buni izolatori electrici ($\lambda_{20} < 10^{-10}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$) iar prin dopare pot fi aduși în domeniul semiconductanței și chiar al conducției metalice.

Generarea purtătorilor de sarcină

1. Cazul polimerilor puri sau al conducției intrinseci. Datorită caracteristicilor structurale, polimerii puri nu posedă purtători de sarcină, dar aceștia pot fi generați prin activarea (termic sau prin iradiere) a electronilor neparticipanți și a electronilor π, ultimii fiind cel mai ușor de activat în sisteme cu legături duble conjugate. Aceasta-explică de ce polimerii alifatici saturați sînt cei mai buni izolatori organici (eventuala lor conducție fiind legată de prezența impurităților și a defectelor structurale); polienele au conducția cea mai ridicată dintre toți polimerii puri, iar polimerii vinilici și polimerii de condensare au conducții intermediare. Activarea electronilor neparticipanți conduce la conducție prin goluri, în timp ce activarea electronilor π duce la conducție prin electroni. Concentrația purtătorilor crește cu temperatura, conform unei distribuții de tip Boltzman :

$$n = n_0 \exp(-E_A/kT)$$

unde E_A este energia de activare. În cazul purtătorilor fotogenerați nu există încă o relație satisfăcătoare (v. *Polimeri conductori*), întrucît intervin mult mai mulți parametri : puterea și lungimea de undă a radiației, neuniformitatea cîmpului în interiorul probei, temperatura etc. Un caz aparte de conducție îl constituie străpungerea dielectrică a polimerilor în cîmpuri electrice intense. Aici centrele de inițiere a străpungerii sînt defectele structurale, impuritățile și grupele care pot genera purtători prin activare termică, iar creșterea în avalanșă a numărului de purtători și a canalelor de conducție se datorează efectelor de supraîncălzire locală provocată de accelerarea puternică a purtătorilor de către cîmpurile electrice intense.

2. Polimeri dopați sau impurificați controlat. În funcție de tăria interacțiilor polimer-moleculă dopantă se disting mai multe cazuri :

a) Amestecurile pur fizice. În sistemele polimer inert-pulberi metalice purtătorii de sarcină sînt electronii componentei conductoare, iar în amestecurile polimer inert-substanță donoare și polimer inert-substanță acceptoare (de electroni) purtătorii sînt golurile respectiv electronii, golurile apărînd prin ionizarea moleculelor donoare iar electronii prin injecție la contactul cu electrodul negativ.

b) Complecșii slabi cu transfer de sarcină. În aceste sisteme, de tipul polimer cu grupe donoare (sau acceptoare) — substanță acceptoare (respectiv donoare), interacțiile donor-acceptor duc la deplasări minore de sarcini electrice, astfel purtătorii apar tot datorită ionizării (termice sau prin iradiere) a grupelor donoare și respectiv, prin injecție de electroni la contactul cu electrodul pozitiv. Deosebirea dintre complecșii slabi cu transfer de sarcină și amestecurile fizice constă în faptul că în primele sisteme grupele în minoritate au rol dublu : de sensibilizare a activării și de întrerupere a canalelor de conducție.

c) Complecșii tari cu transfer de sarcină. Aici interacțiile donor-acceptor conduc la apariția de ioni-radicali conform reacției :

$$A + D \rightarrow A^{\overline{\cdot}} + D^{\dagger}$$

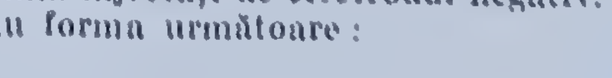
Transportul sarcinilor electrice

Transportul sarcinilor în polimeri (puri sau dopați) se deosebește esențial de conducția în materialele convenționale. În primul rînd, conducția în polimeri se face printr-un mecanism în salt ; conducția de bandă nefiind posibilă întrucît polimerii (materialele organice în general) au structuri „afînate", grupele active (ionizabile) fiind distanțate spațial și legate slab (prin forțe Van der Waals), deci cuplajul lor electronic este redus. Trecerea unui electron de la o grupă la alta se produce prin salturi iar acestea se excită termic. În al doilea rînd, purtătorii de sarcină sînt reținuți timp îndelungat pe grupele active, astfel încît mobilitatea este foarte scăzută (sub 10^{-5}—$10^{-6}\ cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$), chiar în structuri ordonate (monocristale). Pe de altă parte, conducția în polimeri este numai de tip electronic, nefiind însoțită de transport de masă (chiar și în cazul complecșilor tari cu transfer de sarcină), și unipolară, adică are loc fie prin electroni, fie prin goluri, întrucît unul din purtători rămîne fixat în stări ionice.

Prin analogie cu conducția electrică clasică, expresia conductivității în polimeri este :

$$\lambda = n \cdot e \cdot \mu$$

unde n reprezintă densitatea purtătorilor de sarcină, e — sarcina lor, iar μ — mobilitatea de drift (indusă de cîmpul electric exterior). Caracteristicile transportului sarcinilor electrice în principalele grupe de polimeri sînt următoarele :
a) În polimerii cu grupe donoare și amestecurile polimer inert-substanță donoare conducția are loc prin goluri, iar canalele de conducție sînt formate de grupele donoare conform schemei :



Un caz aparte îl constituie polimerii inerți „puri", unde conducția are loc de regulă tot prin goluri, întrucît purtătorii apar prin activarea defectelor structurale mai ușor ionizabile decît grupele macromoleculare.
b) În polimerii cu grupe acceptoare și în amestecurile polimer inert-substanță acceptoare conducția are loc prin electroni, aceștia fiind injectați de electrodul negativ. Canalele de conducție au forma următoare :

c) Complecșii slabi cu transfer de sarcină de tip donor-acceptor.

Caracterul conducției este dat de tipul grupelor în exces, canalele de conducție fiind similare celor din sistemele a și b. Conducția este mai redusă întrucît grupele în minoritate constituie capcane pentru purtătorii de sarcină: grupele acceptoare reține electronii iar cele donoare îi resping. Un sistem aparte îl constituie copolimerii ce conțin atît grupe donoare cît și acceptoare, care interacționează slab între ele (sisteme de acest tip caracterizate prin interacții donor-acceptor puternice nu s-au realizat încă). Ar fi de așteptat ca în aceste sisteme conducția să fie ambipolară. În realitate, acești copolimeri prezintă conducții mai mici decît homopolimerii, întrucît ordonările de tip ADADAD... care caracterizează nu sînt canale de conducție (ca la complecșii tari), grupele donoare întrerupînd conducția prin electroni, respingîndu-i, iar grupele acceptoare întrerupînd conducția prin goluri, reținînd electronii.

d) Polimerii cu lanț conjugat. Transportul sarcinilor se produce prin electronii π delocalizați. Catena principală constituie un canal de conducție de mobilitate mare (3—6 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ la poliacetilenă), mult mai mare decît a canalelor de tip DDD... și AAA...

e) Complecșii tari cu transfer de sarcină. Transportul sarcinilor are loc prin disproporționarea ionilor-radicali.

De regulă, grupele donoare sînt atașate polimerului iar grupele acceptoare moleculei dopante. Ca și în cazul polimerilor cu lanț conjugat, canalele de conducție au mobilitate mare dar limitată de formarea dianionilor. V. și *Conductivi, polimeri* ~, *Fotoconductivi, polimeri* ~, *Supraconductori, polimeri* ~.

CONDUCȚIE v. CONDUCȚIE TERMICĂ, FENOMENE DE TRANSFER

CONDUCȚIE TERMICĂ, proces de transport molecular al căldurii între corpuri diferite sau între porțiuni diferite ale aceluiași corp, între care există o diferență de temperatură. Transportul molecular este rezultanta mișcărilor de translație, rotație, vibrație ale moleculelor, atomilor și ale particulelor ce le compun. Creșterea temperaturii mărind intensitatea acestor mișcări, ar trebui să mărească și intensitatea procesului conductiv de transport, tendință efectiv observată experimental, cu rare excepții. **C.t.** este singurul mod de transport al căldurii prin corpuri solide opace. Solidele transparente sau translucide permit și un mecanism radiativ de transport al căldurii, iar fluidele permit transportul căldurii atît prin conducție, cît și prin convecție și radiație. Drept consecință a principiilor termodinamicii, sensul transferului termic conductiv este de la regiunea cu temperatură ridicată spre cea cu temperatură coborîtă; cantitatea de căldură care părăsește zona caldă se va regăsi în întregime, în cazul unui sistem care nu schimbă energie cu exteriorul și nu conține surse de căldură, în căldura preluată de zona rece. Într-un astfel de sistem, temperatura va fi o funcție de coordonatele spațiale și de momentul observației. Locul geometric al tuturor punctelor care, la un moment dat, au aceeași temperatură este o suprafață virtuală, izotermă. Un corp poate fi imaginat ca fiind alcătuit dintr-o infinitate de asemenea suprafețe care se suprapun, dar nu se intersectează. În ipoteza că ar exista, punctele de intersecție ar avea în același moment temperaturi diferite, o imposibilitate fizică. Fenomenul de **c.t.** va consta din transportul energiei termice de la suprafețele izoterme calde la cele reci. În cazul solidelor izotrope, transportul are loc pe direcție normală la suprafețele izoterme, urmînd legea stabilită de Joseph Fourier (1768—1830):

$$q = \frac{dQ}{dx} = -\lambda \frac{dt}{dx} \qquad (1)$$

semnul negativ indicînd că transportul termic are loc în sensul scăderii temperaturii corpului cald. Constanta de proporționalitate este *coeficientul de conductibilitate termică sau conductivitatea termică* λ și are unitățile de măsură $W\,m^{-1}K^{-1}$. Un bilanț termic întocmit pentru un volum infinitezimal dintr-un corp prin care se realizează transportul conductiv al căldurii conduce la stabilirea ecuațiilor diferențiale ale conducției. Cîteva forme uzuale ale acestor ecuații, împreună cu ipotezele folosite în deducerea lor sînt grupate în tabelul 1. Ecuația (2) din acest tabel include posibilitatea ca parametrii λ, ρ, c_p, să fie proprietăți de punct și deci ca ecuația să se aplice conducției în medii izotrope, dar eterogene. Ecuațiile (3a, 3b, 3c) sînt curent folosite în analiza transferului termic conductiv și sînt obținute prin simplificarea ecuației (2), considerînd conductivitatea termică, densitatea mediului și căldura sa specifică drept constante în orice punct al corpului. Rămîne posibilitatea ca ele să varieze cu temperatura. Factorul a din aceste ecuații grupează cele trei mărimi menționate și se numește *difuzivitate termică.* Difuzivitatea termică are unitățile de măsură m^2s^{-1} și este o proprietate de material. Ecuația (4) corespunde **c.t.** în solide anizotrope (de exemplu, lemn, unele corpuri ceramice sau din materiale plastice care în cursul prelucrării mecanice capătă proprietăți diferite pe direcții diferite). Pentru astfel de solide, conductivitatea termică se raportează la un sistem de axe rectangulare (ξ, η, ζ) care pot coincide sau nu cu triedrul (x, y, z), de referință pentru analiza variației temperaturii. În cazul general axele principale de conductivitate (ξ, η, ζ) aparțin unui elipsoid. Printr-un mediu omogen, anizotrop termic, fără surse de căldură și în ipoteza în care axele celor două triedre se suprapun, ecuația care descrie fenomenul de transport conductiv este ecuația (4). Cazuri mai complexe, în care triedrele de referință pentru temperatură și conductivitate termică nu coincid, prezintă un interes limitat. Ecuațiile (1—4), parabolice, presupun o viteză infinită de propagare a căldurii prin mecanism conductiv. Răspunsul la o modificare a temperaturii corpului în orice moment și în orice punct al său este instantaneu. Spre deosebire de aceste ecuații, relația (5), de formă hiperbolică, nu necesită o asemenea ipoteză. Aceasta corespunde unor observații experimentale; viteze finite de propagare a efectului termic au putut fi măsurate (cca 19 ms^{-1} în heliu, la o temperatură de 1,4 K). Alte forme ale ecuației căldurii (forme integrale, variaționale) prezintă importanță în studiul fizicii solidului și nu au fost incluse. Rezolvarea ecuațiilor din tabelul 1 sau a celor deduse din simplificarea lor pentru un anumit caz particular impune specificarea următoarelor condiții: proprietățile fizice ale mediului (λ, ρ, c_p), variația acestor parametrii în interiorul solidului, cu temperatura; identificarea posibilelor surse de căldură (procese care au loc în solid și care prin generare sau consum de energie termică pot influența variația temperaturii; asemenea surse sînt reacțiile chimice, cîmpurile electromagnetice etc.); geometria solidului, forma, dimensiunile, simetriile pe baza cărora sînt posibile simplificări ale ecuațiilor diferențiale; condiții inițiale (se va preciza cîmpul de temperaturi în momentul inițial al analizei); condiții la limită (este necesar să se cunoască procesele care au loc la frontierele geometrice ale corpului). În cazul conducției termice, condițiile la limită frecvent utilizate sînt de patru tipuri:

Condițiile la limită de tipul I presupun cunoașterea distribuției temperaturilor pe suprafața geometrică a corpului, în fiecare moment:

$$t_s = t_s(x_s, y_s, z_s, \tau) \qquad (7)$$

Indicele s denotă valori superficiale.

Condițiile la limită de tipul II necesită specificarea fluxurilor termice în fiecare punct al suprafeței și în orice moment:

$$q_s = q_s(x_s, y_s, z_s, \tau) \qquad (8)$$

Un exemplu de *condiție la limită de tipul III* îl constituie legea lui Newton

$$q_s = \alpha(t_s - t_f) \qquad (9)$$

Tabelul 1

Forme ale ecuației căldurii

Nr. ecuației	Ipoteze	Ecuația	Observații
1	Transfer termic în solide izotrope, pe o singură direcție	$q = -\lambda \frac{dt}{dx}$	Ecuația lui Fourier
2	Transfer termic în solide izotrope eterogene	$\rho c_p \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial t}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda \frac{\partial t}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \frac{\partial t}{\partial z}\right)$	$c_p = c_p(x, y, z)$ $\lambda = \lambda(x, y, z)$ $\rho = \rho(x, y, z)$
3a	Transfer termic în solide izotrope, omogene, în coordonate rectangulare	$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\rho c_p}\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right) = a\nabla^2 t$	În regim staționar se obține ecuația lui Laplace $\nabla^2 t = 0$
3b	în coordonate cilindrice	$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 t}{\partial 0^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right)$	
3c	în coordonate sferice	$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2 (rt)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin\psi}\frac{\partial}{\partial \psi}\left(\sin\psi \frac{\partial t}{\partial \psi}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\varphi}\frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2}\right)$	
4	Conducție în solide anizotrope, omogene	$\rho c_p \frac{\partial t}{\partial \tau} = \lambda_x \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}$	Axele de coordonate ale triedrului (x, y, z) se suprapun peste axele principale de conductibilitate termică (ξ, η, ζ)
5	Forma hiperbolică a ecuației căldurii pentru ipoteze similare ecuației (2)	$\frac{\tau_0^2}{a^2}\frac{\partial^2 t}{\partial \tau^2} + \frac{1}{a}\frac{\partial t}{\partial \tau} = \nabla^2 t$	τ_0 = timp de relaxare $a = \lambda/\rho c_p$ Ecuație asemănătoare ecuației undelor amortizate.

în care α este un coeficient de transfer termic ce înglobează mecanismele de transport al căldurii de la suprafața corpului (aflată la temperatura t_s) la mediul înconjurător (aflat la temperatura t_f, cunoscută).

Condițiile la limită de tipul IV descriu procesele care au loc la suprafața de contact între corpuri în care căldura se transmite prin conducție. Suprafețele celor două corpuri vor avea aceeași temperatură în punctele de contact (cazul punctului din spațiu având în același moment două temperaturi diferite a fost exclus anterior):

$$\lambda_1 \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_s = \lambda_2 \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_s \qquad (10)$$

unde x este direcția normalei la suprafața de contact, iar indicii 1 și 2 se referă la cele două corpuri mărginite de această suprafață.

Rezolvarea ecuațiilor diferențiale ale c.t. se poate face analitic, grafic, analogic sau numeric. Soluțiile analitice sînt singurele exacte, dar sînt posibile într-un număr redus de situații practice. Simplificările uzuale în aceste cazuri constau în: valori constante pentru conductivitatea termică, densitatea și căldura specifică ale mediului conductiv; simetrii care reduc dimensionalitatea problemei cu una, două și chiar trei direcții spațio-temporale; condiții inițiale de tipul:

$$\tau = 0 \quad t(x, y, z) = \text{const} \qquad (11)$$

în momentul începerii analizei. Adesea problema este complicată de prezența altor modalități de transport al căldurii sau de transferul de masă sau de moment ceea ce implică rezolvarea simultană a unor sisteme de ecuații diferențiale. Recurgînd la simplificări de tipul celor menționate, se reduc dificultățile de rezolvare fără a dăuna calității rezultatelor.

Un exemplu de *soluție analitică* îl constituie rezolvarea ecuației (3) din tabelul 1 în următoarele condiții: proprietăți fizice constante ale solidului; regim staționar (cîmpuri termice care nu variază în timp); transfer termic conductiv, unidirecțional (de-a lungul coordonatei x); absența surselor de căldură. Diferite tipuri de condiții la limită conduc, calitativ, la profilele

(9)

de temperatură schițate în fig. 1, *a*, *b*, *c*. În tabelul 2 se prezintă rezolvarea ecuațiilor conducției pentru cîteva geometrii de interes practic. Un rezultat aparent paradoxal este dimensiunea critică a izolațiilor termice. De exemplu, cazul unei simetrii cilindrice (caracteristice recipientelor, conductelor). Se consideră numai transferul termic pe direcție

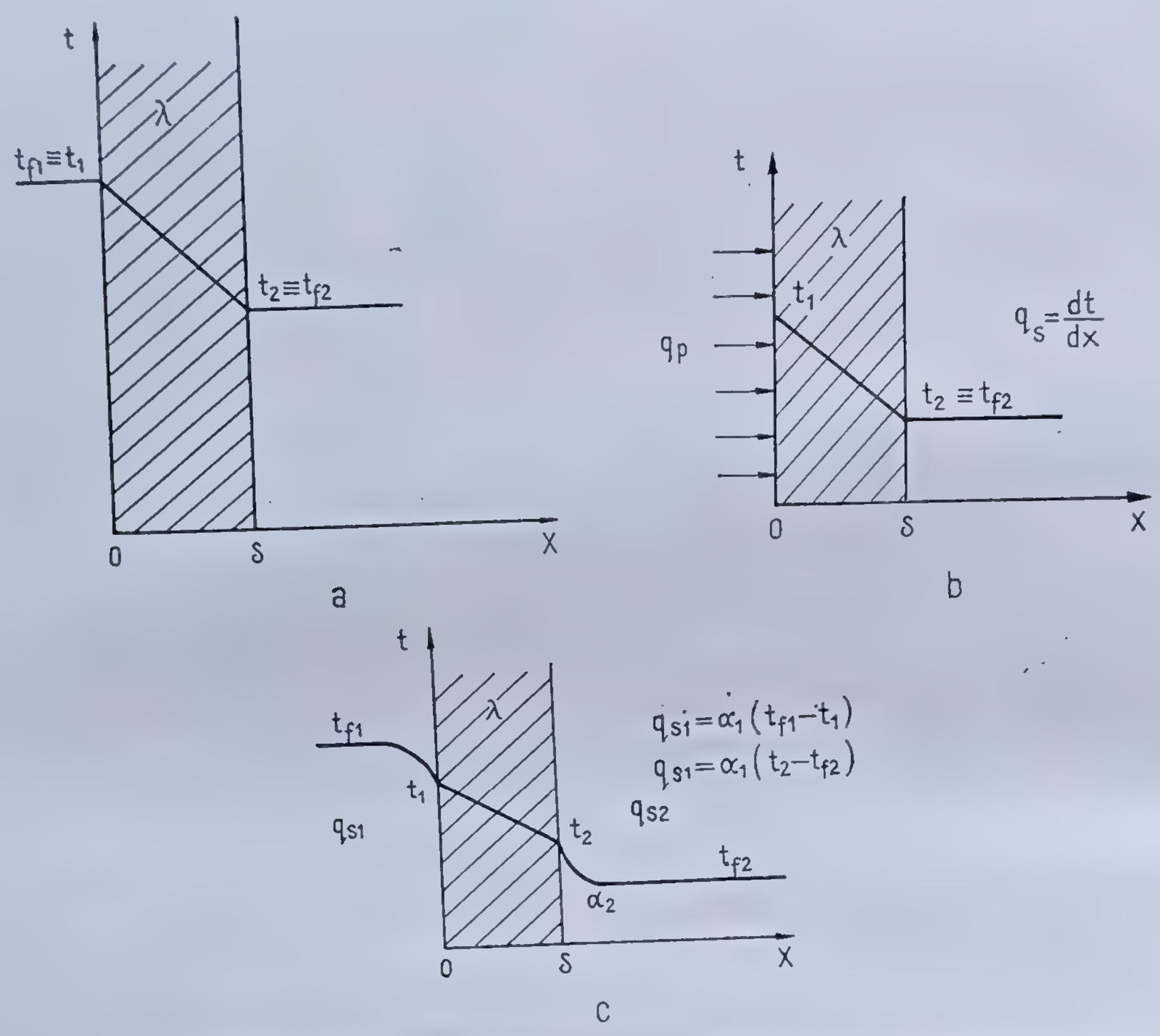
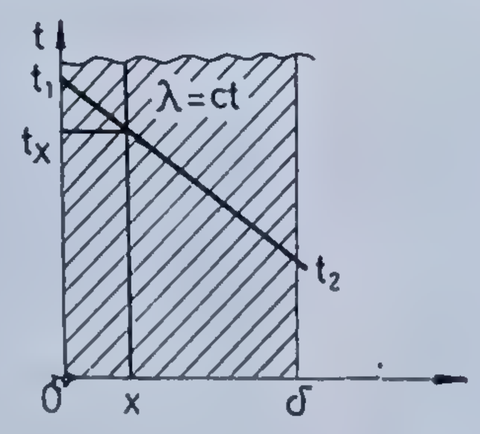
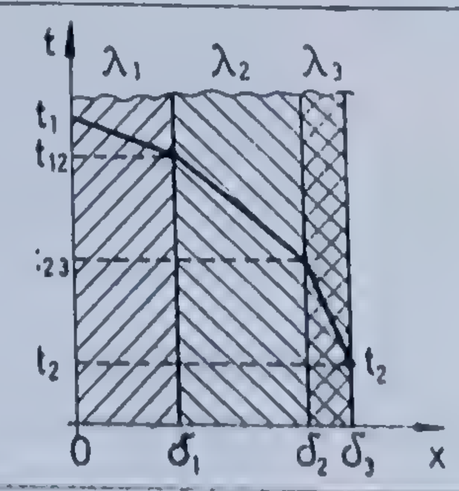


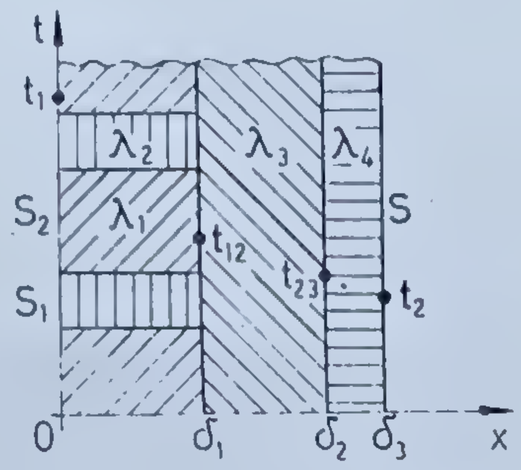
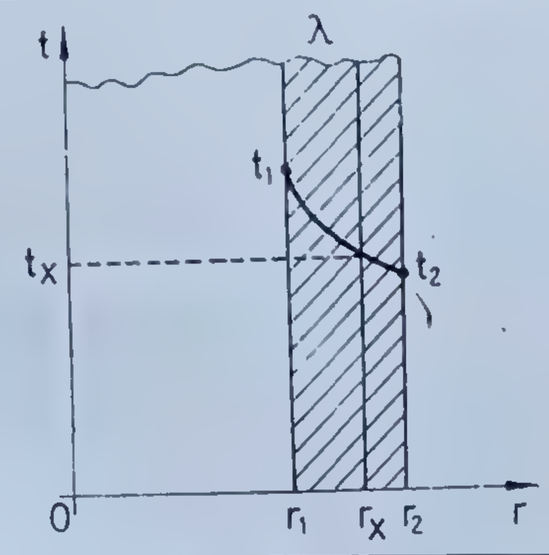
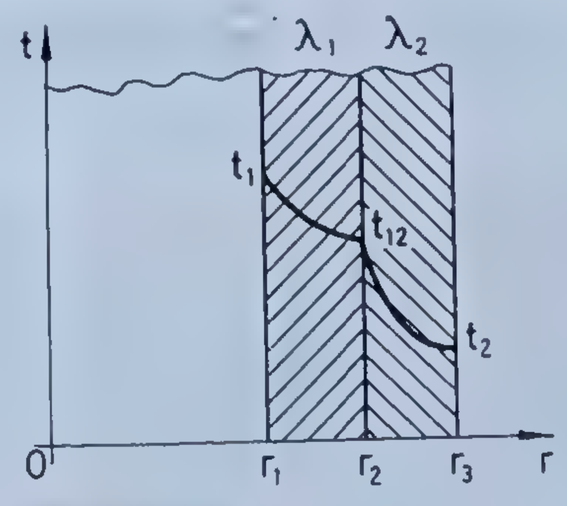
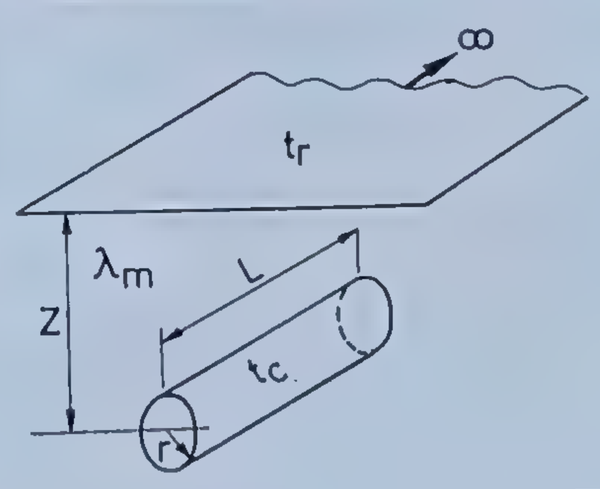
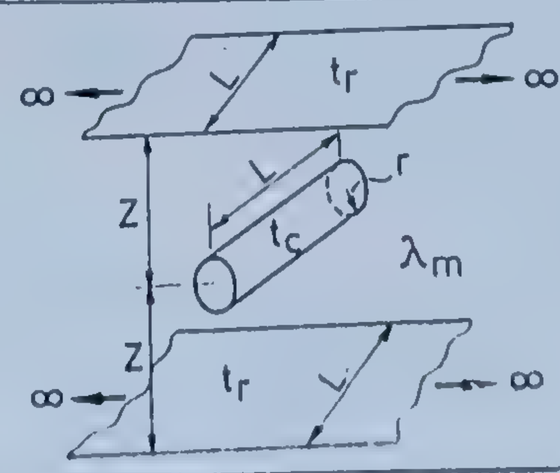
Fig. 1. Profile termice într-un perete plan, pentru diferite tipuri de condiții la limită.

Tabelul 2

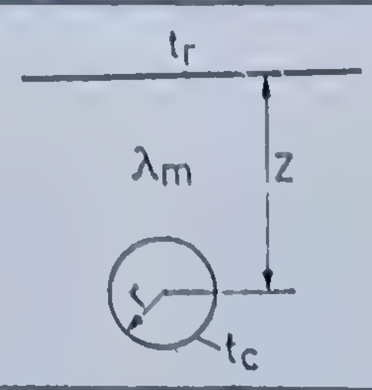
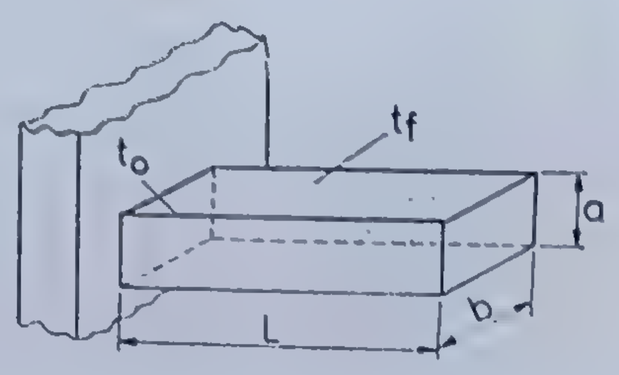
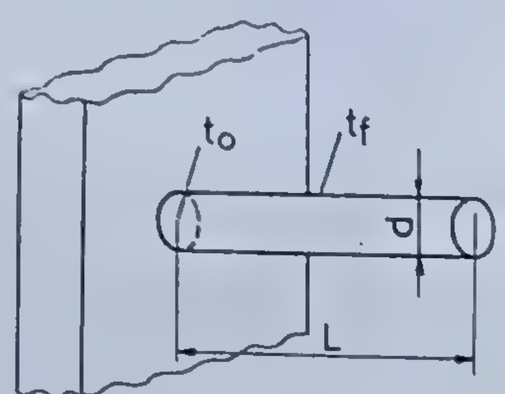
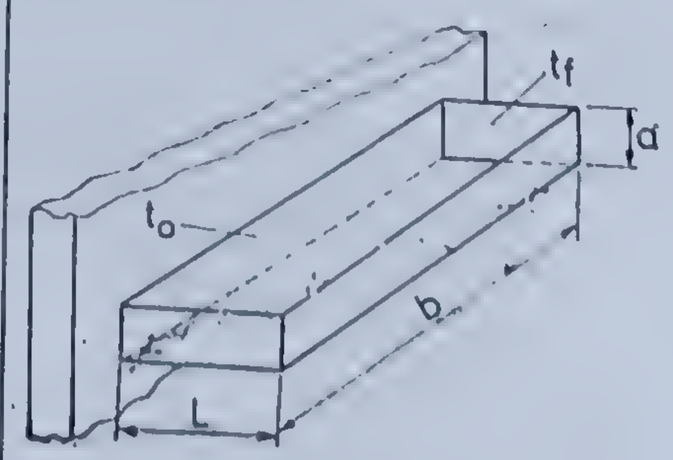
Transferul termic conductiv prin solide de diferite geometrii

Nr. crt.	Geometria și ipotezele problemei	Schița și notații folosite	Caracterizarea transferului termic
1	Perete plan; regim staționar; conductivitate termică constantă		$q = \frac{t_1 - t_2}{\delta/\lambda}$; $R_t = \frac{\delta}{\lambda}$; $t_x = t_1 - q\frac{x}{\lambda}$
2	Pereți plani suprapuși; regim staționar; conductivitate termică constantă		$q = \frac{t_1 - t_2}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3}}$; $t_{12} = t_1 - q\frac{\delta_1}{\lambda_1}$; $t_{23} = t_1 - q\left(\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}\right)$

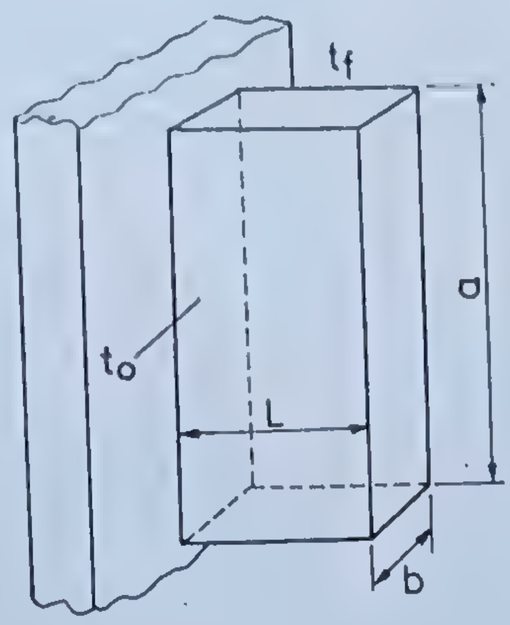
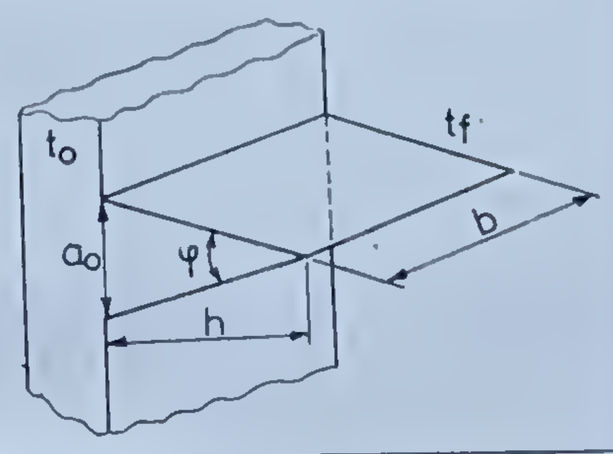
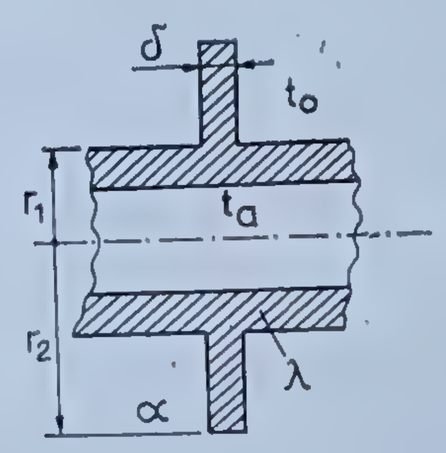
Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4
3	Pereți plani compoziți; regim staționar; conductivitate termică constantă		S, S_1, S_2 : suprafețele segmentelor de conductivitate diferită $q = \dfrac{S(t_1 - t_2)}{\dfrac{\dfrac{\delta_1}{\lambda_1} S_1 \dfrac{\delta_1}{\lambda_2} S_2}{\dfrac{\delta_1}{\lambda_1} S_1 + \dfrac{\delta_1}{\lambda_2} S_2} + \left(\dfrac{\delta_2}{\lambda_3} + \dfrac{\delta_3}{\lambda_4}\right) S}$; $t_{12} = t_2 + q\left(\dfrac{\delta_2}{\lambda_3} + \dfrac{\delta_3}{\lambda_4}\right)$; $t_{23} = t_2 + q\dfrac{\delta_3}{\lambda_4}$
4	Petete cilindric omogen; regim staționar; conductivitate termică constantă		q_l : flux termic raportat la 1 m lungime de cilindru, W/m $q_l = \dfrac{t_1 - t_2}{\dfrac{1}{2\pi\lambda} \ln \dfrac{r_2}{r_1}}$; $R_l = \dfrac{1}{2\pi\lambda} \ln \dfrac{r_2}{r_1}$; $t_x = t_1 - q_l \dfrac{1}{2\pi\lambda} \ln \dfrac{r_x}{r_i}$
5	Pereți cilindrici coaxiali; regim staționar; conductivitate termică constantă		$q_l = \dfrac{t_1 - t_2}{\dfrac{1}{2\pi\lambda_1} \ln \dfrac{r_2}{r_1} + \dfrac{1}{2\pi\lambda_2} \ln \dfrac{r_3}{r_2}}$; $t_{12} = t_1 - q_l \dfrac{1}{2\pi\lambda_1} \ln \dfrac{r_2}{r_1}$
6	Flux termic staționar între o bară și o placă, despărțite de un mediu de conductivitate termică, λ_m.		$Q = \dfrac{2\pi L}{\cosh^{-1}\left(\dfrac{z}{r}\right)} \lambda_m (t_c - t_r)$; $\dfrac{z}{L} \ll 1$
7	Bară situată între două plăci. Conductivitatea termică a mediului dintre plăci, λ_m. Regim staționar		$Q = \dfrac{2\pi L}{\ln \dfrac{4z}{r}} \lambda_m (t_c - t_r)$

Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4
8	Sferă omogenă plină și placă plană. Regim staționar. Conductivitatea termică a mediului, λ_m.		$Q = \frac{4\pi r}{1 - \frac{r}{2z}} \lambda_m (t_c - t_r)$
9	Nervură cu secțiune rectangulară. Regim staționar		Lungimea, L, mare $Q = \theta_0 \lambda \sqrt{2Bib(a+b)}\, \mathrm{th}\left(\frac{L}{a}\frac{a+b}{b}2Bi\right)$; Lungimea, L, infinită $Q = \theta_0 \lambda \sqrt{2Bib(a+b)}$; Lungimea L, mică $Q = \theta_0 \lambda \sqrt{2Bi\, b(a+b)} \cdot$ $\cdot \frac{\sqrt{\frac{a}{a+b}\frac{Bi}{2}} + \mathrm{th}\left(\frac{L}{a}\sqrt{\frac{a+b}{b}2Bi}\right)}{1 + \sqrt{\frac{a}{a+b}\frac{Bi}{2}}\,\mathrm{th}\left(\frac{L}{a}\sqrt{\frac{a+b}{b}2Bi}\right)}$; $\theta_0 = t_0 - t_f$
10	Nervură cu secțiune circulară		Lungimea, L, infinită $Q = \theta_0 \frac{\pi d}{2} \lambda \sqrt{Bi}$; Lungimea, L, mare $Q = \theta_0 \frac{\pi d}{2} \lambda \sqrt{Bi}\, \mathrm{th}\left(\frac{2L}{d}\sqrt{Bi}\right)$; Lungimea, L, mică $Q = \theta_0 \frac{\pi d}{2} \lambda \sqrt{Bi} \frac{\sqrt{Bi} + 2\mathrm{th}\left(\frac{2L\sqrt{Bi}}{d}\right)}{2 + \sqrt{Bi}\,\mathrm{th}\left(\frac{2L}{d}\sqrt{Bi}\right)}$; $\theta_0 = t_0 - t_f$
11	Nervură rectangulară orientată pe direcția de curgere a fluidului		Nervură de lungime infinită $Q = \theta_0 \lambda b \sqrt{2Bi}$; Nervură de lungime mare $Q = \theta_0 \lambda b \sqrt{2Bi}\, \mathrm{th}\, m$; Nervură de lungime mică $Q = \theta_0 \lambda b \sqrt{2Bi} \frac{\sqrt{\frac{Bi}{2}} + \mathrm{th}\left(\frac{1}{2}\sqrt{2Bi}\right)}{1 + \sqrt{\frac{Bi}{2}}\,\mathrm{th}\, m}$; $\theta_0 = t_0 - t_f$; $b \geqslant a;\ m = \frac{L}{a}\sqrt{2Bi}$

Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4
12	Nervură orientată perpendicular pe direcția de curgere a fluidului		Nervură de lungime infinită $Q = 0_0\lambda\sqrt{2abBi}$; Nervură de lungime mare $Q = 0_0\lambda\sqrt{2abBi}\,\mathrm{th}\,m$; Nervură de lungime mică $Q = 0_0\lambda\sqrt{2abBi}\,\dfrac{\sqrt{\dfrac{b\,Bi}{2a}} + \mathrm{th}\,m}{1 + \sqrt{\dfrac{bBi}{2a}}\,\mathrm{th}\,m}$; $m = L\sqrt{\dfrac{2Bi}{ab}}$; $0_0 = t_0 - t_f$; $a \gg b$
13	Aripioară cu profil triunghiular		$Q = \dfrac{\alpha a_0 b}{\sin\varphi\sqrt{z_0}}\,0_0\,\dfrac{J_1(2\sqrt{z_0})}{J_0(2\sqrt{z_0})}$; $\theta_0 = t_0 - t_f$; $z_0 = \dfrac{\alpha h}{\lambda \sin\varphi}$; J_0, J_1, funcții Bessel
14	Aripioară montată pe conductă tubulară.		$Q = 2\pi m r_1 \delta\lambda\theta_a \times$ $\times \dfrac{iJ_1(imr_1)H_1(imr_1) - iJ_1(imr_2)H_1(imr_1)}{J_0(imr_1)H_1(imr_2) - J_1(imr_2)H_0(imr_1)}$; $i = \sqrt{-1}$ $\theta_a = t_a - t_0$ J_0, J_1, funcții Bessel $m = \sqrt{\dfrac{2\alpha}{\lambda\delta}}$ H_0, H_1, funcții Hankel Se neglijează căldura transferată pe partea frontală a nervurii

radială, regim staționar și condiții la limită de tipul III. Fluxul termic raportat la 1 m liniar de lungime a corpului cilindric este, folosind notațiile din fig. 2 :

$$q_1 = \frac{\pi(t_{f1} - t_{f2})}{\dfrac{1}{2\alpha_1 r_1} + \dfrac{1}{2\lambda}\ln\dfrac{r_2}{r_1} + \dfrac{1}{2\alpha_2 r_2}} \qquad (12)$$

Numitorul expresiei (11) are forma :

$$R_T = R_{t_1} + R_{t_p} + R_{t_2} \qquad (13)$$

și reprezintă însumarea rezistențelor termice la transferul căldurii pe fața internă a peretelui cilindric, prin perete și spre exterior, respectiv. Din compararea ecuațiilor (12) și (13) se deduc expresiile pentru fiecare dintre aceste rezistențe. Creșterea diametrului exterior d_2, echivalentul diametrului

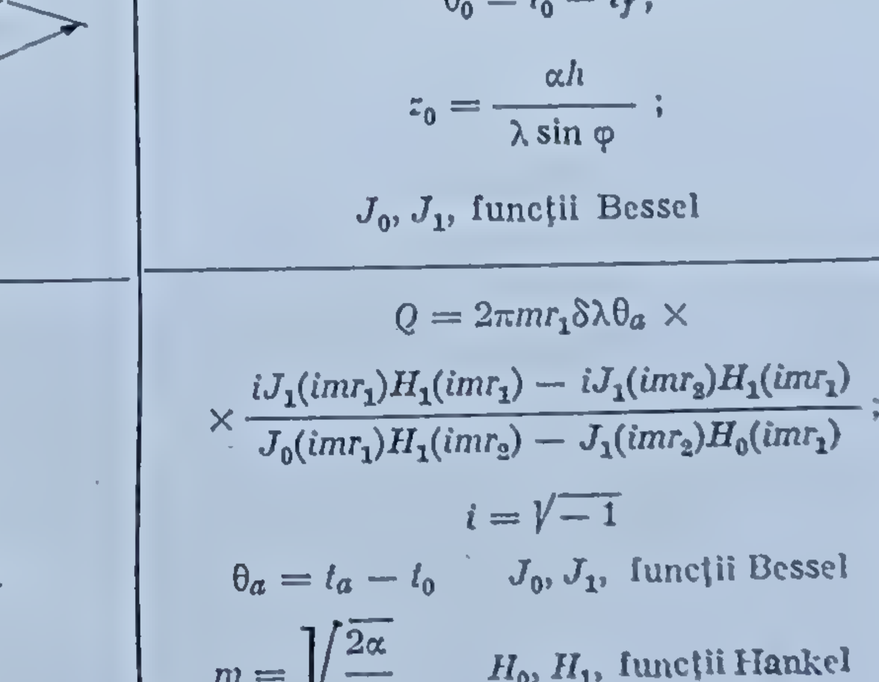


Fig. 2. Transfer conductiv prin pereții unei țevi cilindrice.

izolației termice, provoacă creșterea rezistenței R_{t_p} și scăderea rezistenței R_{t_2}. Așa cum rezultă din fig. 3, o creștere a

acestui diametru nu implică o creștere continuă a rezistenței termice totale, R_T, și deci o scădere continuă a fluxului termic. Îngroșarea izolației termice poate produce efectul contrar celui urmărit dacă diametrul exterior al acesteia depășește o valoare critică dată de relația :

$$(d_2)_{cr} = \frac{2\lambda}{\alpha_2} \tag{14}$$

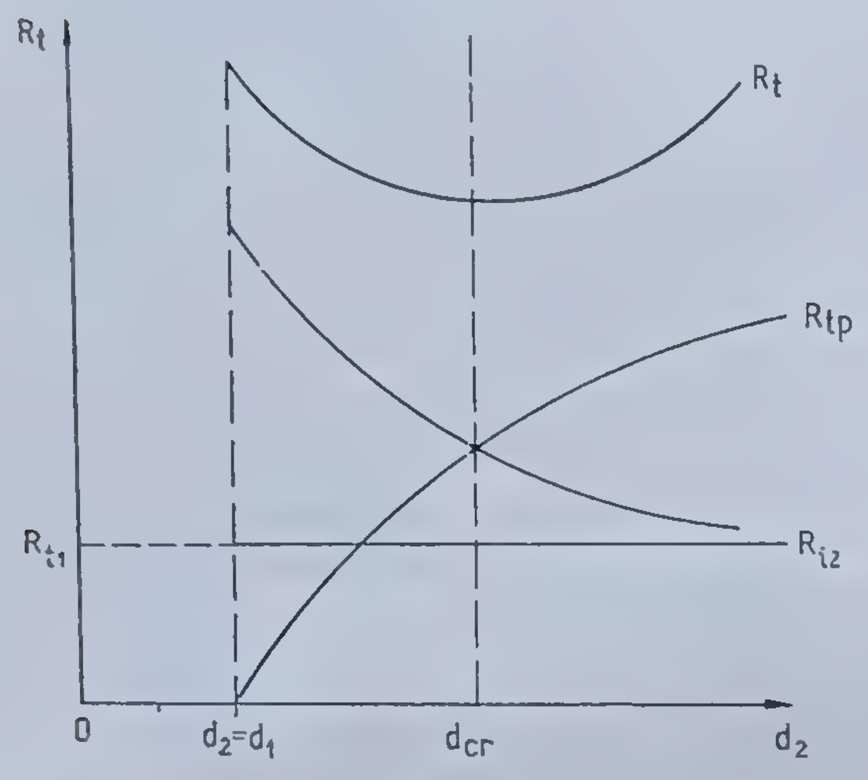


Fig. 3. Diametrul critic al izolației termice.

Soluțiile grafice ale ecuațiilor căldurii constau în calculul grafic al derivatelor sau integralelor cuprinse în modelul matematic. Metoda este depășită datorită erorilor importante pe care le implică. Prin utilizarea *modelelor sau calculatoarelor analogice* se simulează transferul termic cu ajutorul unui fenomen similar (hidraulic, electric etc.). Erorile introduse de substituția unui fenomen cu altul se adaugă celor apărute în cursul transformării rezultatelor analogice (de obicei, variații continue ale unor parametri ce pot fi înregistrate grafic) în date cifrice. Aceste neajunsuri sînt îndepărtate de *melodele numerice* de rezolvare. Exactitatea calculelor numerice este condiționată numai de timpul de calcul și de memoria calculatorului electronic disponibil. Se pot utiliza una sau combinații ale mai multora dintre metodele descrîse în continuare :

transformarea ecuațiilor diferențiale în ecuații cu diferențe finite și rezolvarea sistemelor de ecuații algebrice obținute ;

metoda rezidiilor ponderate înlocuiește forma necunoscută a funcției $t(x, y, z, \tau)$ cu serii de funcții cunoscute (polinoame, funcții trigonometrice, exponențiale etc.), amplificate cu coeficienți ce se determină din caracteristicile problemei. Un număr suficient de mare de termeni ai seriilor (de obicei, nu mai mult de 4—5) conduce la o exactitate satisfăcătoare ; *metodele variaționale* conduc, de asemenea, la soluții sub forma unor serii de funcții. Obținerea coeficienților ce înmulțesc aceste funcții se face prin construirea unei ecuații funcționale. Atunci cînd acest lucru este posibil, metodele variaționale permit investigarea unui detaliu izolat al problemei, de exemplu valori extreme ale variabilelor sau parametrilor, fără ca să fie necesară rezolvarea pînă la capăt a modelului matematic al sistemului fizic.

metoda elementului finit, foarte productivă în probleme de mecanică, poate fi folosită și în rezolvarea ecuațiilor conducției, ca atare sau combinată cu alte metode.

Problemele de c.t. în regim nestaționar adaugă analizei factorul timp. Exemple de modele matematice de acest gen sînt constituite de ecuațiile (2, 3, 4, 5) din tabelul 1, completate cu condiții la limită și inițiale. Din punct de vedere fizic, transferul termic conductiv nestaționar într-un corp solid înseamnă încălzirea sau răcirea sa sub acțiunea mediului exterior. Punctele din apropierea suprafeței solidului prezintă o variație mai rapidă a temperaturii decît zonele din adîncime. O soluție analitică pentru cazul unei plăci plane de suprafață infinită, considerînd că mediul ambiant este menținut la temperatura constantă t', că transferul are loc normal la suprafața plăcii și că nu există rezistență la transportul căldurii de la mediu spre suprafața plăcii, este obținută rezolvînd modelul :

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \tag{15}$$

cu condițiile inițiale și la limită :

$$\begin{aligned} &\tau = 0, \quad x = 0, \quad t = t' \\ &\tau = 0, \quad 0 < x < 2s, \quad t = t_1 \\ &\tau > 0, \quad x = 0, \quad t = t' \end{aligned} \tag{16}$$

Soluția este seria convergentă :

$$Y = \frac{t' - t}{t' - t_1} = \frac{4}{\pi}\left\{\exp\left[-\frac{\pi^2}{4}\cdot\frac{a\tau}{s^2}\right]\sin\frac{\pi\cdot x}{2\cdot s} + \right.$$

$$+\frac{1}{3}\exp\left[-\frac{9\pi^2}{4}\,\frac{a\tau}{s^2}\right]\sin\frac{3\pi x}{2s} +$$

$$\left. +\frac{1}{5}\exp\left[-25\,\frac{\pi^2}{4}\,\frac{a\tau}{s^2}\right]\sin\frac{5\pi x}{2s} + \ldots\right. \tag{17}$$

unde s este jumătate din grosimea plăcii, a este difuzivitatea termică a solidului, iar Y este o temperatură adimensională definită ca

$$Y = \frac{t' - t}{t' - t_1} \tag{18}$$

Pentru geometria sferei, cilindrului, plăcii etc., s-au construit diagrame din care temperatura la un moment dat se citește în funcție de dimensiunile și caracteristicile fizice ale solidelor (diagrame Gourney-Lurie). În fig. 4 este redată diagrama Gourney-Lurie pentru sferă. Abscisa este :

$$X = a\frac{\tau}{r_s^2} \tag{19}$$

r_s fiind raza sferei. Ordonata Y este cea dată de ecuația (18) iar parametrul m este :

$$m = \frac{\lambda}{\alpha r_s} \tag{20}$$

Pentru fiecare valoare a lui m, n este fracțiunea din raza sferei care desparte punctul de măsură de centrul acesteia.

C.t. *însoțită de modificarea periodică a condițiilor la limită* prezintă interes pentru studiul motoarelor cu ardere internă sau ale proceselor tehnologice sau de automatizare care impun variații periodice de temperatură. Fie, de exemplu, cazul unui corp solid infinit în direcțiile x, z și semiinfinit pe direcția x ($x \geqslant 0$). La suprafața de la $x = 0$, temperatura are o variație periodică în timp. Ecuațiile matematice ale problemei sînt

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \tag{21}$$

$\tau = 0, \quad x \geqslant 0, \quad t = 0$

$\tau > 0, \quad x = 0, \quad t_0 = f(\tau)$, funcție periodică de τ

$\tau > 0, \quad x \to \infty, \quad t \neq \infty$

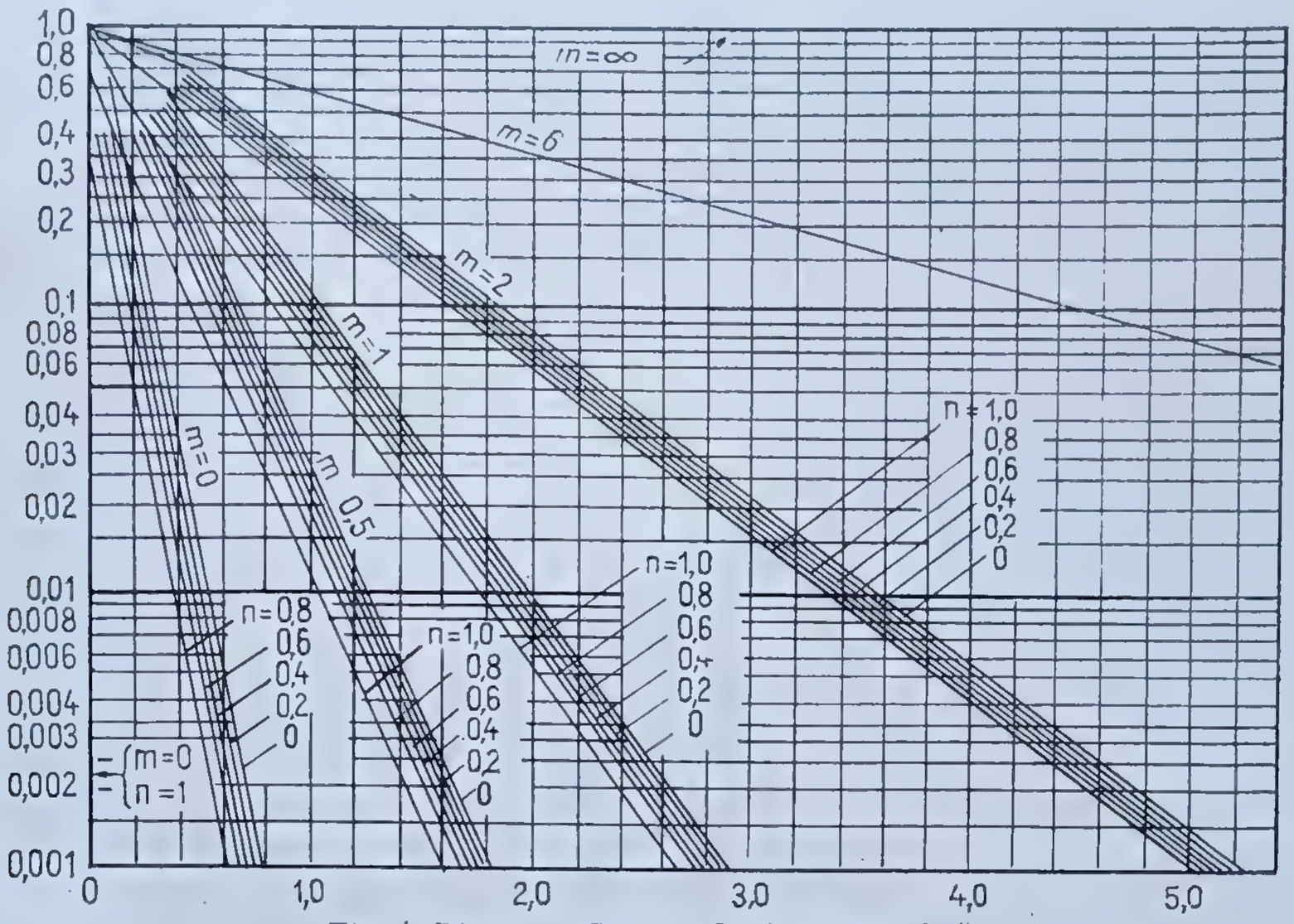


Fig. 4. Diagrama Gourney-Lurie pentru sferă.

Rezultatul integrării (fig. 5) arată că profilul termic la o anumită distanță de la suprafața solidului reproduce calitativ periodicitatea variației temperaturii superficiale, dar cu o întîrziere ce depinde de distanța aleasă și de proprietățile corpului.

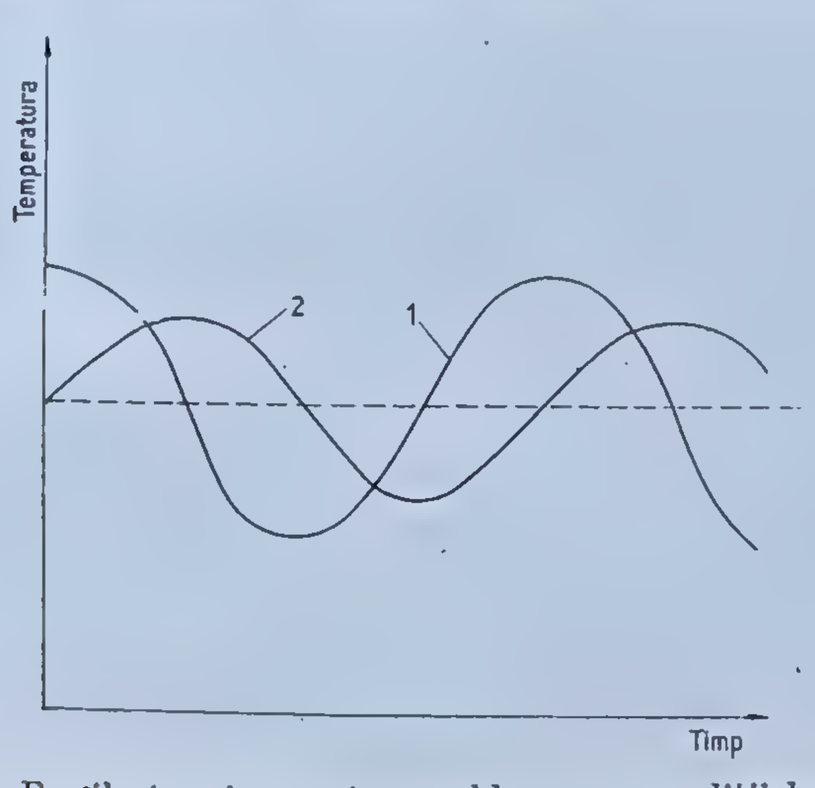


Fig. 5. Profile termice pentru probleme cu condiții la limită variabile periodic:
1 — variația temperaturii la suprafața solidului; *2* — variația temperaturii într-un punct interior al corpului solid.

C.t. *cu frontiere mobile.* Cazul este întîlnit, de exemplu, la schimbările de fază ale substanțelor (topire, sublimare, cristalizare), la reacțiile gaz-solid (arderea particulelor de combustibil solid, în cazul ablației termice etc.). Din punct de vedere fizic, în toate aceste cazuri există o suprafață de separare între două zone de proprietăți diferite. Această suprafață nu este fixă în timp și spațiu. Rezolvarea problemei necesită cunoașterea vitezei cu care se deplasează suprafața de separare, precum și caracteristicile fizice ale fazelor. Se obțin analitic sau numeric profilele de temperatură în cele două faze. Reciproc, cunoașterea cîmpurilor termice permite situarea suprafeței de separare la un moment dat, lucru important pentru operații ca topirea zonară, creșterea cristalelor din topitură etc. Despre profile termice pentru conducția cu frontiere mobile v. *Cristalizare.*

Notații:
q — flux termic, Wm^{-2}
λ — conductivitate termică, $W\,m^{-1}K^{-1}$
t — temperatură, K sau °C
ρ — densitate, $kg\ m^{-3}$
c_p — căldura specifică, $J\,kg^{-1}\,K^{-1}$
Q — surse de căldură, $W\ m^{-3}$
a — difuzivitate termică, $m^2\,s^{-1}$
δ — grosimea peretelui, m
τ — timp, s
A — suprafață, m^2

Bibl.: Bird, R. B., Stewart, W. E. și Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960; Grassmann, P., *Physical Principles of Chemical Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1971; Eckert, E. R. G. și Drake, R. M., *Analysis of Heat and Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1972; Finlayson, B. A., *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*, Academic Press, New York, 1972; Isachenko, V. P., Osipova, V. A. și Sukomel, A. S., *Heat Transfer*, Mir, Moscova, 1977; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1984.

CONFIGURAȚIE ELECTRONICĂ, termen desemnînd completarea cu electroni a orbitalelor atomice, respectiv moleculare, ale unui atom (sau molecule), într-o stare dată. După cum orbitalele atomice (moleculare) sînt sau nu complet ocupate de electroni, se definește **c.e.** de strat închis sau deschis. De exemplu, **c.e.** a atomului de neon în starea fundamentală: $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6$ corespunde primului caz, iar cea a atomului de sodiu în aceeași stare: $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)$, corespunde cazului strat deschis. **C.e.** a moleculei de azot în starea fundamentală este cea de strat închis: $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2\,(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$, iar a moleculei de oxigen, tot în stare fundamentală, este cea de strat deschis: $(\sigma_g 1s)^2\,(\sigma_u 1s)^2\,(\sigma_g 2s)^2\,(\sigma_u 2s)^2\,(\sigma_g 2p_z)^2\,(\pi_u 2p_x)^2\,(\pi_u 2p_y)^2\,(\pi_g 2p_x)\,(\pi_g 2p_y)$. Structurii electronice a unui atom (moleculă) redată prin **c.e.** a stării respective îi corespunde un termen care redă valorile L, $2S+1$ și J (în cazul atomului), respectiv ^1s,

$2s + 1$ și notații referitoare la simetria funcțiilor de undă și la paritatea lor (numai la moleculele diatomice homonucleare, care deci au centru de simetrie). În tabelul 1 sînt prezentați

Tabelul 1

Termenii atomilor în starea fundamentală

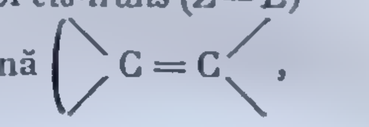
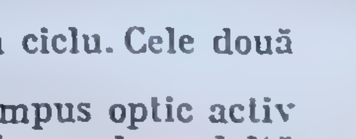
$^2S_{1/2}$	$^1S_0$	$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^7S_3$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$		$^3S_{1/2}$	$^1S_0$	$^2P_{1/2}$	$^3P_0$	$^4S_{3/2}$	$^3P_2$	$^2P_{3/2}$	$^1S_0$
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	④	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	①	Mo		③	Rh	⑤	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La/Lu	Hf	Ta	②	Re	Os	Ir	⑥	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		Rn

①	②	③	④
Nb	W	Ru	Ni
$^4D_{1/2}$	$^5D_0$	$^5F_5$	$^3F_4$

⑤	⑥
Pd	Pt
So	D_3

termenii atomilor în starea fundamentală. Termenii moleculelor se obțin tot prin utilizarea relațiilor generale din modelul vectorial. Astfel, în starea fundamentală, termenul moleculei de azot este $^1\Sigma_g^+$, iar cel al moleculei de oxigen $^3\Sigma_g^-$: starea de triplet al acesteia din urmă corespunzînd faptului că momentele magnetice ale celor doi electroni necuplați din moleculă sînt paralele, ceea ce explică proprietatea de paramagnetism a oxigenului. Numeroase proprietăți fizicochimice ale atomilor și moleculelor (precum spectrele electronice, susceptibilitatea magnetică etc.) pot fi sistematizate, utilizînd **c.c.** drept criteriu. De exemplu, dubletul liniei D a sodiului, cu $\lambda = 5895{,}93$ Å și 5889,96 Å, se datorește tranzițiilor din stările excitate $^2P_{1/2}$ și $^2P_{3/2}$ pe nivelul fundamental $^2S_{1/2}$, iar anomalia efectului Zeeman (scindarea dubletului D în 10 linii, sub acțiunea unui cîmp magnetic de intensitate potrivită) se explică prin tranzițiile între nivelele $m_j = \pm 1/2$ și $m_j = \pm 1/2\,;\ \pm 3/2$ ale stării excitate, la $m_j = \pm 1/2$ ale stării fundamentale, cu respectarea regulilor de selecție $\Delta m_j = \pm 1\,;0$. În cadrul metodei orbitalelor moleculare, în varianta de calcul a interacției configurațiilor, se obțin valorile proprii ale energiei electronilor și funcțiile lor proprii, ținîndu-se seama de **c.c.** ale unora din stările excitate ale moleculelor.

Bibl.: Eyring, H., Walter, J., Kimball, G., *Quantum Chemistry*, J. Wiley, New York, 1954 : Murgulescu, I. G., *Introducere în chimia fizică*, vol. I, 1. Ed. Academiei R. S. România, București, 1976 ; Harvis, D., Bertolucci, M., *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford, Univ. Press. New York, 1978.

CONFIGURAȚIE (STERICĂ) termen utilizat în stereochimie pentru a preciza aranjamentul spațial al atomilor sau al grupelor de atomi (aparținînd unei molecule cu o constituție definită) în jurul unui element de chiralitate (v. și *Chiralitate*) sau al unei unități structurale rigide din moleculă. Elementul de chiralitate este reprezentat în cele mai multe cazuri de un centru de chiralitate cum ar fi atomul de carbon asimetric. Alte elemente de chiralitate, în jurul cărora se pot dispune liganzii organici, sînt axa de chiralitate și planul de chiralitate. Unitatea structurală rigidă din moleculă o poate constitui fie legătura dublă, fie un ciclu considerat cel puțin pentru moment rigid. Această precizare din urmă este necesară pentru diferențierea noțiunilor de **c.** și conformație (v. și *Conformație*). Noțiunea de **c.** intervine atît în cazul antipozilor optici (al enantiomerilor) sau în general al izomerilor optici, cînd se referă la aranjamentul liganzilor în jurul unui element de chiralitate, cît și în cazul izomerilor *cis-trans* ($Z-E$) cînd este implicată o legătură dublă omogenă (), heterogenă () sau un ciclu. Cele două **c.** sub forma cărora se poate prezenta un compus optic activ cu un element de chiralitate se diferențiază una de cealaltă prin aranjamentul spațial al atomilor sau al grupărilor de atomi legate de centrul chiral al moleculei. Ele sînt prezentate prin formulele configuraționale perspectivice (fig. 1 a) sau prin formulele de proiecție Fischer (fig. 1 b) și se află una față de cealaltă în relația obiect — imagine în oglindă:

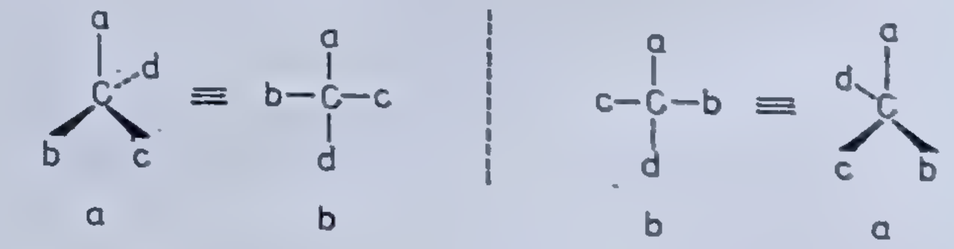
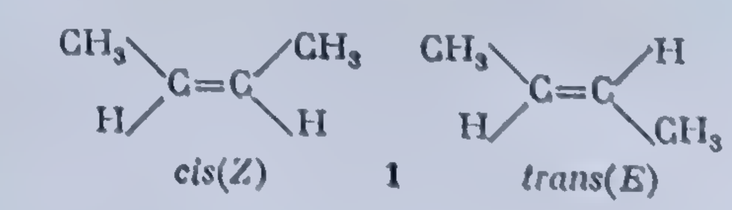
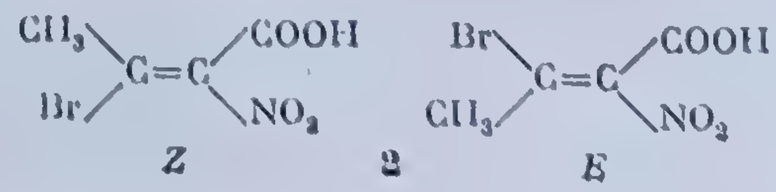
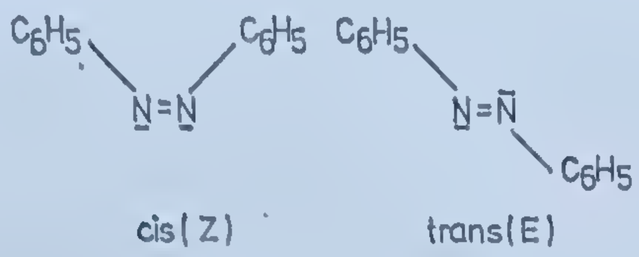


Fig. 1. Formulele configuraționale perspectivice (a) și cele de proiecție Fischer (b) pentru compuși cu atom de carbon asimetric.

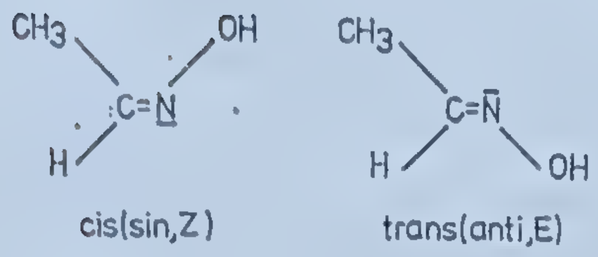
Ca exemple de **c.** *cis-trans* ($Z-E$) pot fi menționate moleculele 2-butenei (**1**), acidului 3-bromo-2-nitro-2-butenoic (**2**), azobenzenului (**3**), oximei acetaldehidei (**4**); 1,2-dimetilciclohexanului (**5**):



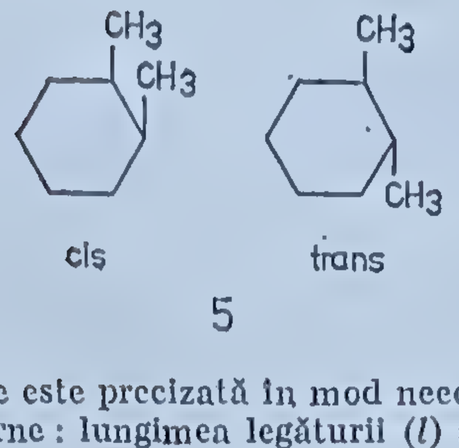




3

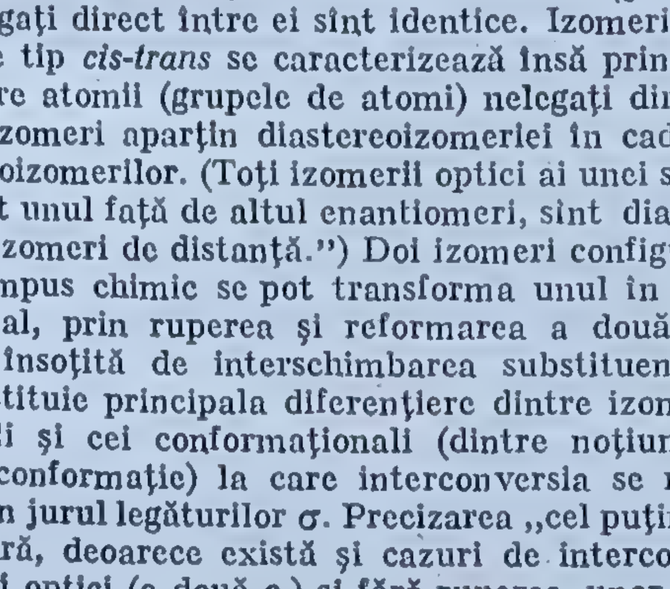


4



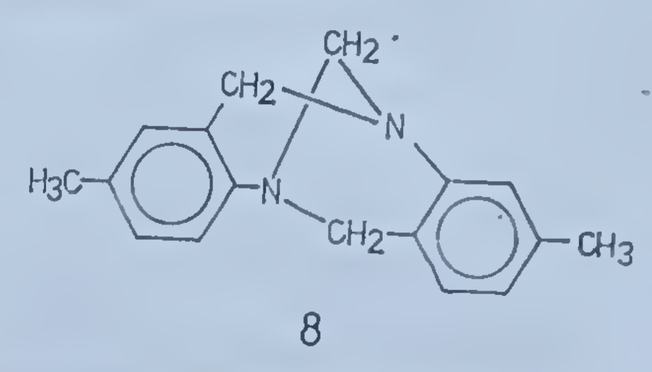
5

C. unei molecule este precizată în mod neechivoc prin două coordonate interne : lungimea legăturii (l) și unghiul de valență (α). În cazul izomerilor configurați onali de tipul antipozilor optici, care în cadrul clasificării stereoizomerilor aparțin enantiomeriei, distanțele tuturor atomilor (grupelor de atomi) nelegați direct între ei sînt identice. Izomerii configurați onali de tip *cis-trans* se caracterizează însă prin distanțe diferite între atomii (grupele de atomi) nelegați direct între ei. Acești izomeri aparțin diastereoizomeriei în cadrul clasificării stereoizomerilor. (Toți izomerii optici ai unei substanțe, care nu sînt unul față de altul enantiomeri, sînt diastereoizomeri sau „izomeri de distanță.") Doi izomeri configurați onali ai unui compus chimic se pot transforma unul în altul, cel puțin formal, prin ruperea și reformarea a două legături covalente, însoțită de interschimbarea substituenților. Aceasta constituie principala diferențiere dintre izomerii configurați onali și cei conformați onali (dintre noțiunea de **c.** și cea de conformație) la care interconversia se realizează prin rotiri în jurul legăturilor σ. Precizarea „cel puțin formal" este necesară, deoarece există și cazuri de interconversie a doi antipozi optici (a două **c.**) și fără ruperea unor legături, prin simple rotații în jurul unei axe moleculare sau al unui plan molecular, rotații în care sînt implicate legături σ. Este cazul unor derivați 2,6,2′,6′-substituiți ai bifenilului (**6**) sau al unor compuși de tip ansa (**7**), la care stabilitatea configurațională depinde (la o temperatură dată) de volumul substituenților, respectiv de lungimea lanțului atomilor de carbon (n) care constituie puntea. Trecerea de la o **c.** la alta, în cazul unor amine terțiare, se realizează prin așa-numita *inversie piramidală* a atomului de azot, în conformitate cu echilibrul (1), prin intermediul unei **c.** plane nestabile :



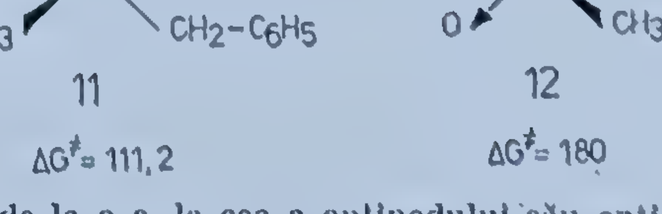
(1)

Bariera energetică implicată în acest echilibru este joasă, astfel că antipozii optici sînt neseparabili (racemizarea se produce cu ușurință). Prin blocarea atomului de azot într-un ciclu rigidizat a devenit posibilă separarea bazei lui Tröger (**8**) în enantiomeri (Prelog, 1944) :



8

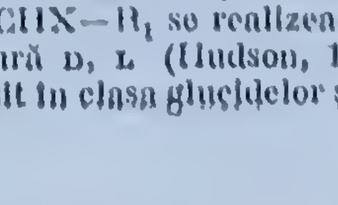
Tot o schimbare de **c.**, de la una de tip *trans*- decalinic la una de tip *cis*-decalinic, are loc și în cazul echilibrului corespunzător chinolizidinei (2) :



trans cis

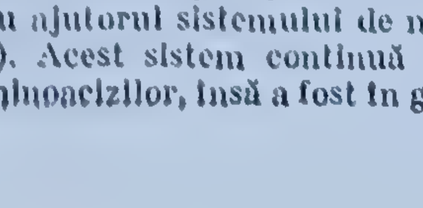
(2)

Inversii piramidale pot avea loc și pentru alți atomi decît cei de azot. Compușii cu fosfor (**9**), arsen (**10**) și sulf (**11, 12**) pentru care sînt menționate și valorile entalpiilor libere de activare în kJ/mol a procesului de inversie, constituie exemple semnificative în acest sens :



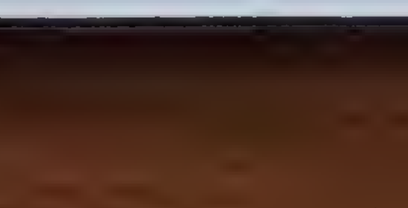
9

$\Delta G^{\neq} = 134{,}2$



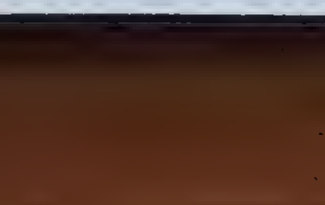
10

$\Delta G^{\neq} = 98{,}7$



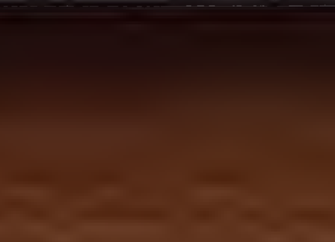
11

$\Delta G^{\neq} = 111{,}2$



12

$\Delta G^{\neq} = 180$

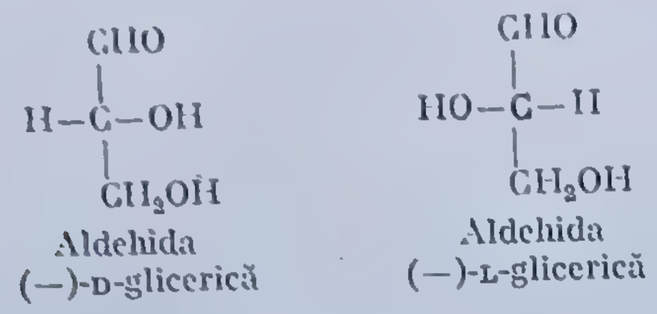


6

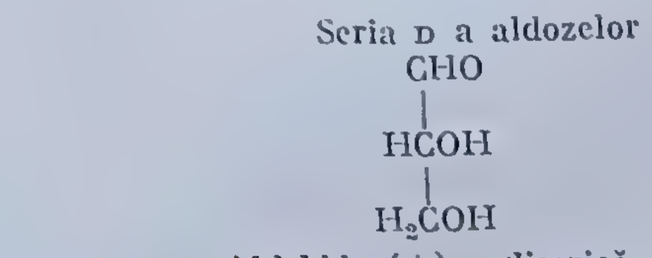
7

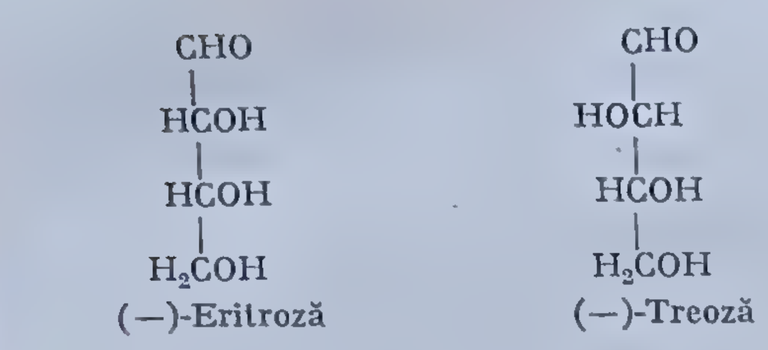
Trecerile de la o **c.** la cea a antipodului său optic, realizată prin rotații în jurul legăturilor σ sau prin inversie piramidală, constituie exemple de estompare a diferențelor dintre noțiunea de **c.** și conformație, respectiv de întrepătrundere a acestora. Diferențierea izomerilor configurați onali de tipul $R-CHX-R_1$ se realizează cu ajutorul sistemului de nomenclatură D, L (Hudson, 1948). Acest sistem continuă să fie folosit în clasa glucidelor și aminoacizilor, însă a fost în general

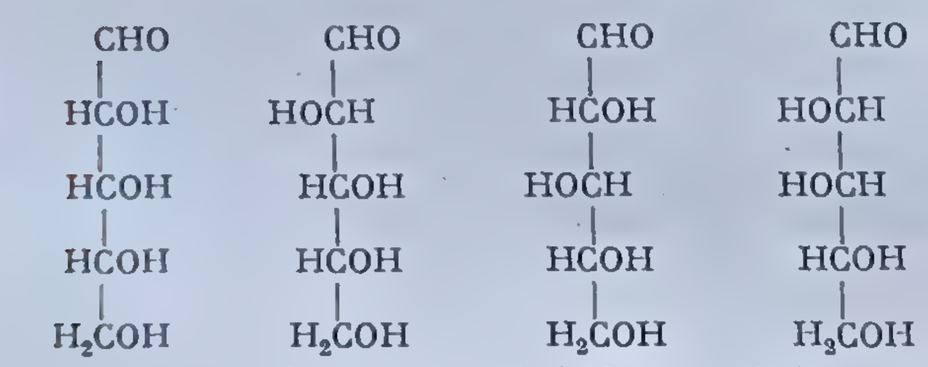
înlocuit cu sistemul de nomenclatură R, S (Cahn, Ingold și Prelog, 1956–66). În cadrul sistemului D, L, dacă substituentul X de la centrul de chiralitate din formula de proiecție Fischer este situat spre dreapta, ca în cazul aldehidei (+)-glicerice, acesta are c. D, iar dacă este situat spre stînga, ca în cazul aldehidei (−)-glicerice, centrul de chiralitate are c. L:

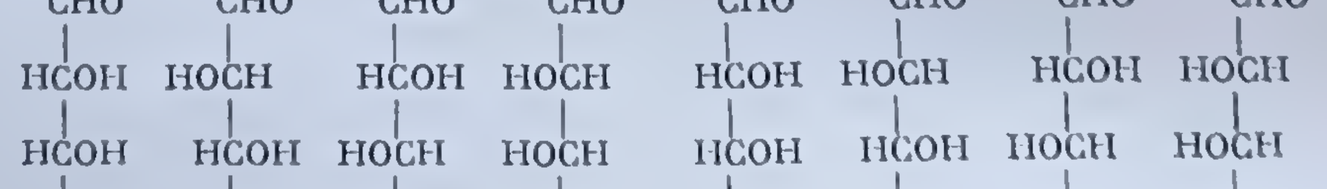


Toate aldozele care au c. identică cu cea a aldehidei (+)-D-glicerice, la cel mai îndepărtat centru de chiralitate de funcțiunea aldehidică, fac parte din *seria* D a aldozelor:

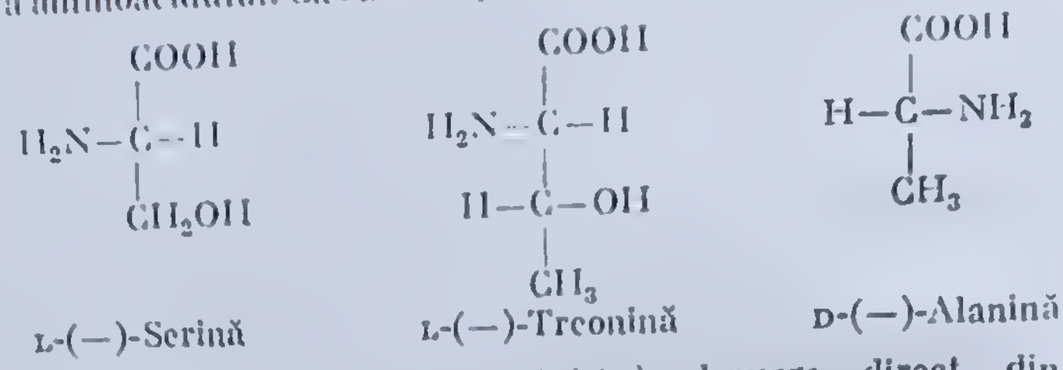




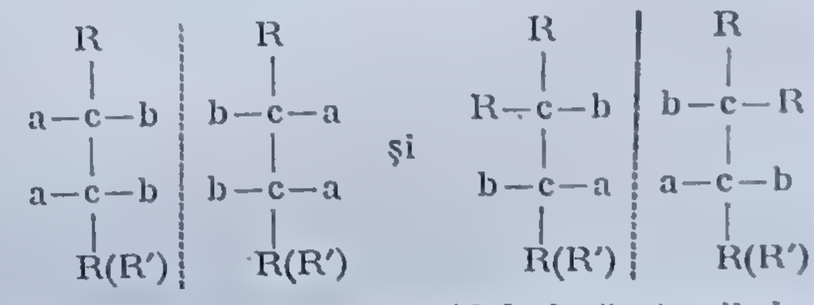




De la aldehida (−)-L-glicerică derivă celelalți opt izomeri optici pe care îi poate prezenta o aldohexoză. Aceștia aparțin *seriei* L, avînd la atomul de carbon cel mai îndepărtat de funcțiunea carbonil, c. identică cu cea a aldehidei L-glicerice. În cazul aminoacizilor, cealaltă importantă clasă de substanțe în care nomenclatura D,L se menține, desemnarea c. se face în funcție de orientarea grupării $-NH_2$ din poziția α a aminoacidului. Ca substanță de referință este luată L-serina:

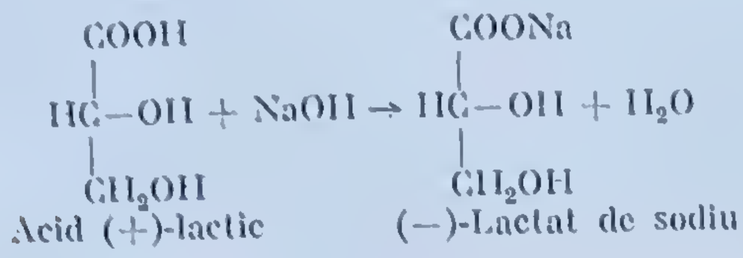


Nomenclatura R, S (*rectus*, *sinister*) decurge direct din modelul tridimensional al moleculelor, pe baza convenției lui Cahn, Ingold și Prelog, care atribuie o ordine de prioritate liganzilor dispuși în jurul unui element de chiralitate. Nomenclatura R, S are avantajul, față de cea D, L, că specifică în mod concret c. fiecărui centru de chiralitate dintr-o moleculă cu mai multe centre de chiralitate. Astfel de exemplu, (+)-D-glucoza se numește 2(R), 3(S), 4(R), 5(R), 6-pentahidroxihexanal. Înlocuirea nomenclaturii D, L cu cea R, S nu înseamnă nicidecum că (+)-D-glucoza devine R-glucoză, ci doar că unul din atomii de carbon chirali (C^3) ai (+)-D-glucozei are c. S, iar ceilalți trei (C^2, C^4 și C^5) au c. R. Pentru compușii cu două centre de chiralitate (atomi de carbon asimetrici) vecine de forma;



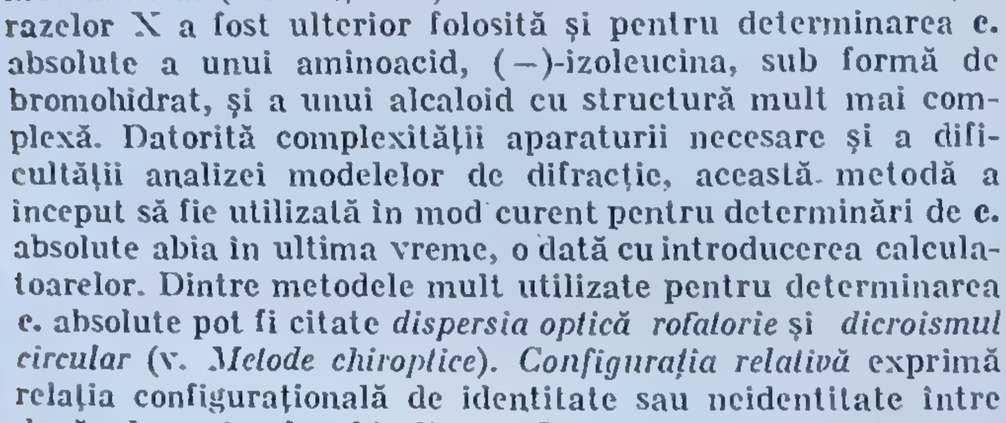
se utilizează nomenclatura *mezo/d, l*, dacă atomii de carbon sînt identici, și nomenclatura *eritro/treo*, dacă atomii de carbon asimetrici sînt diferiți (au ca substituenți R și R′). În primul caz, în loc de patru izomeri (2^2) apar doar trei: o pereche de antipozi optici și un compus *mezo* (cazul clasic al acidului tartric). În cel de-al doilea caz se cunosc două perechi de antipozi optici, cum ar fi de exemplu (−)-D- și (+)-L-eritroza, alături de (−)-D- și (+)-L-treoza, care sînt toate aldotetroze. C. *absolută* este termenul stereochimic utilizat în cazul în care se cunoaște dispunerea spațială reală, exactă, a liganzilor în jurul unui element de chiralitate al moleculei. În mod concret, c. absolută a unei substanțe este cunoscută dacă substituenții atașați la centrul (elementul) chiral sînt dispuși în realitate în moleculă așa cum sînt ei reprezentați (la stînga și la dreapta) în formula de proiecție Fischer. De exemplu, c. absolută a aldehidei (+)-D-glicerice este cunoscută, pentru că s-a dovedit că gruparea OH este plasată în realitate în spațiu în mod corespunzător reprezentării ei pe partea dreaptă în formula de proiecție Fischer. C. absolută, R sau S, a unui enantiomer, adică corelarea formulei atribuite cu însăși structura sa spațială, nu se poate stabili utilizînd metode pur chimice sau aplicînd legi și reguli simple care să poată prevedea sensul în care este rotit planul luminii polarizate de către un compus cu o c. dată. Faptul că rotația optică nu

dă nici o indicație cu privire la c. este ilustrat de transformarea acidului lactic în sarea sa de sodiu (3):



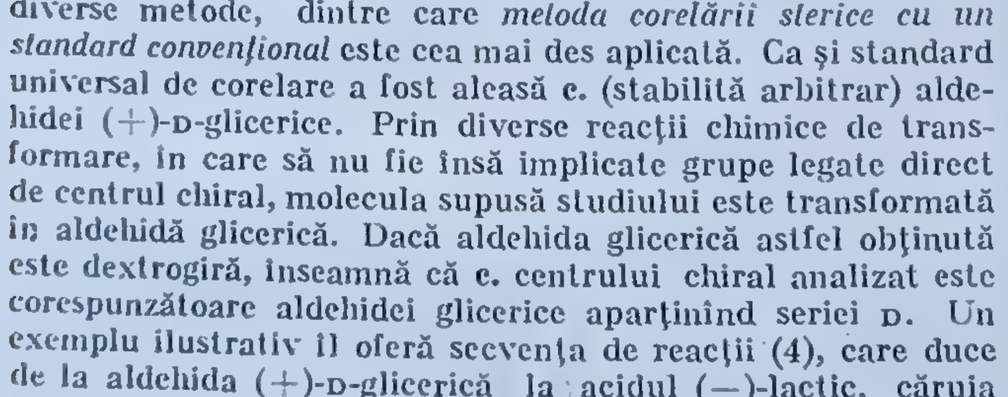
(3)

care duce de la un compus dextrogir la unul levogir, deși transformarea nu a avut loc la centrul chiral al moleculei. Sensul și mărimea rotației optice sînt determinate într-un mod complex de geometria și polarizabilitatea legăturilor chimice. Determinarea c. absolute constituie o problemă dificilă, care a fost rezolvată tîrziu, abia în 1951, de către Bijvoet, cu ajutorul metodei difracției razelor X aplicată la tartratul mixt de sodiu și rubidiu. Pe această cale s-a putut determina c. absolută a acidului tartric dextrogir, care corespunde cu cea atribuită anterior de către Fischer, în mod convențional, acestui compus. Odată cunoscută c. absolută a acidului (+)-tartric s-a dedus cu ușurință și cea a aldehidei (+)-D-gliceric (identică aldehidei (+)-R-gliceric) care a stat la baza determinării c. unui foarte mare număr de compuși optic activi. Așadar, s-a dovedit experimental că toate structurile atribuite unui mare număr de compuși organici chirali în mod arbitrar (convențional) au fost corecte. Metoda difracției razelor X a fost ulterior folosită și pentru determinarea c. absolute a unui aminoacid, (−)-izoleucina, sub formă de bromohidrat, și a unui alcaloid cu structură mult mai complexă. Datorită complexității aparaturii necesare și a dificultății analizei modelelor de difracție, această metodă a început să fie utilizată în mod curent pentru determinări de c. absolute abia în ultima vreme, o dată cu introducerea calculatoarelor. Dintre metodele mult utilizate pentru determinarea c. absolute pot fi citate *dispersia optică rotatorie* și *dicroismul circular* (v. *Metode chiroptice*). *Configurația relativă* exprimă relația configurațională de identitate sau neidentitate între două elemente de chiralitate. Determinarea c. relative a unei molecule prin comparație cu c. unui alt compus căruia i se presupune cunoscută c. se realizează mult mai ușor, prin diverse metode, dintre care *metoda corelării sterice cu un standard convențional* este cea mai des aplicată. Ca și standard universal de corelare a fost aleasă c. (stabilită arbitrar) aldehidei (+)-D-gliceric. Prin diverse reacții chimice de transformare, în care să nu fie însă implicate grupe legate direct de centrul chiral, molecula supusă studiului este transformată în aldehidă glicerică. Dacă aldehida glicerică astfel obținută este dextrogiră, înseamnă că c. centrului chiral analizat este corespunzătoare aldehidei gliceric aparținînd seriei D. Un exemplu ilustrativ îl oferă secvența de reacții (4), care duce de la aldehida (+)-D-glicerică la acidul (−)-lactic, căruia i se atribuie c. D. Aldehida (+)-D-glicerică poate fi corelată



(4)

cu ajutorul secvenței de reacții (5) și cu acidul (+)-lactic, căruia



(5)

i se atribuie c. L. Se observă că gruparea COOH a acidului lactic provine în primul caz (4) din gruparea CHO, iar în al doilea caz (5) din gruparea CH_2OH a aldehidei D-gliceric. Atîta timp cît mecanismele de reacție implicate în transformări ce servesc la corelări sterice nu erau cunoscute, nu se putea face uz decît de reacții care nu afectează centrul chiral. Odată cunoscute însă consecințele stereochimice ale diverselor tipuri de mecanisme de reacție (racemizare, inversie sau retenție de configurație) pot fi folosite și reacții în care sînt implicate direct centrele chirale. O altă metodă de determinare a c. relative este *metoda comparației optice*, care se bazează pe așa-numita regulă a deplasării rotației optice (Freudenberg, 1923), care stabilește că doi compuși optic activi cu structură asemănătoare au aceeași c. dacă în cazul unor transformări chimice analoage suferă o deplasare (apreciabilă) a rotației optice (la lungimi de undă identice) în același sens. *Metoda evasiracematului* se bazează pe proprietatea unor enantiomeri cu structuri similare de a da naștere la compuși racemici (racemați) de tip special, numiți *evasiracemați*, care constituie de fapt compuși moleculari 1 : 1 a doi *evasienantiomeri*. Acidul (−)-clorosuccinic și (+)-bromosuccinic, doi evasienantiomeri, dau astfel de evasiracemați, identificabili prin intermediul diagramelor de topire. *Metoda biochimică* se bazează pe marea specificitate a unor microorganisme sau enzime care au afinitate numai față de un enantiomer, lăsîndu-l pe celălalt intact. Noțiunea de c. joacă un rol important și în domeniul stereochimiei combinațiilor complexe din chimia anorganică. Combinațiile complexe cu număr de coordinație patru (4-coordinate) au o c. plan-pătrată. Dintre acestea, cele mai simple corespund formulelor generale $[Ma_2b_2]$ și $[M(ab)_2]$, unde *a* și *b* reprezintă liganzi monodentați, molecule neutre sau radicali acizi, iar *ab* reprezintă un ligand bidentat nesimetric care se leagă la ionul metalic prin atomi donori diferiți. Aceste tipuri de combinații se pot prezenta sub forma a cîte două c. denumite *cis* (fig. 2a, c) și *trans* (fig. 2b, d), reprezentate schematic doar prin atomii donori:

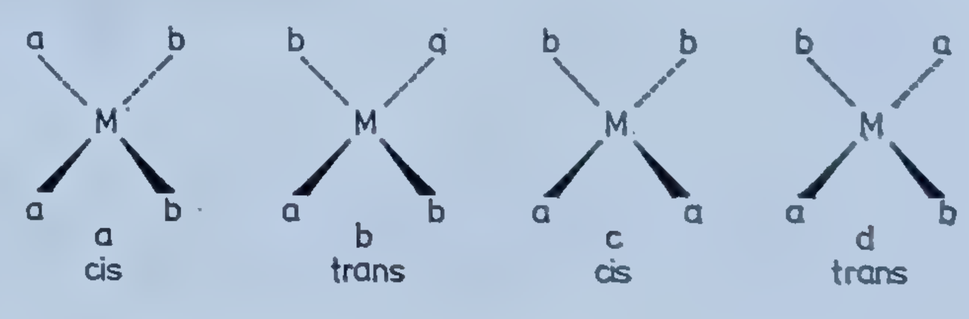
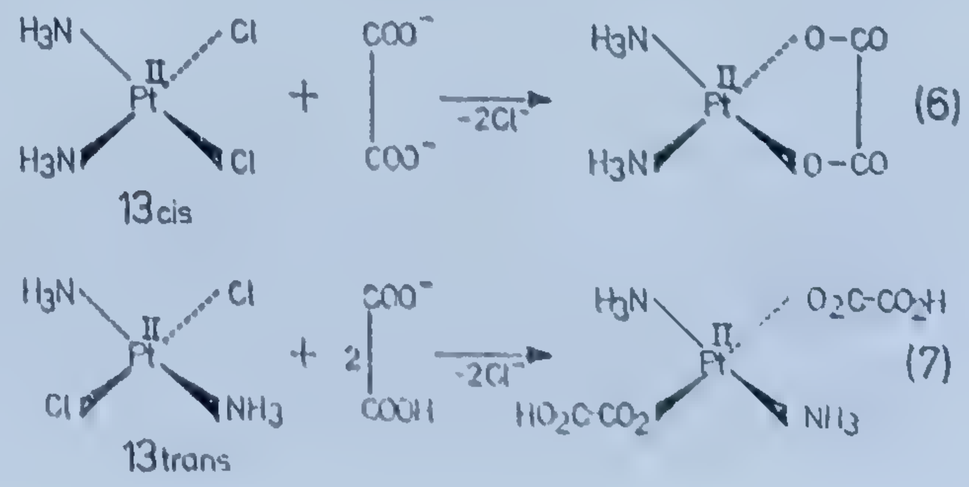
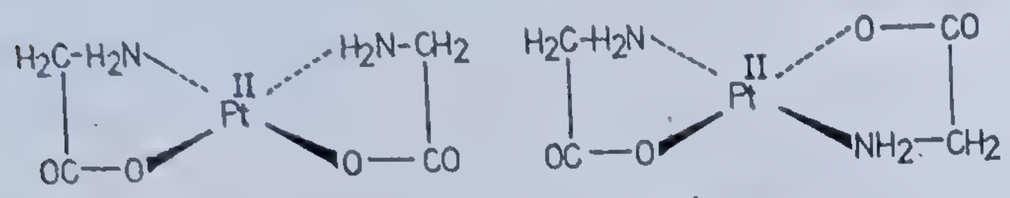


Fig. 2. Configurațiile *cis* (a, c) și *trans* (b, d) ale unor combinații complexe 4-coordinate de tipul $[Ma_2b_2]$ și $[M(ab)_2]$

Exemple tipice de combinații complexe de tipul $[Ma_2b_2]$ sînt: $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]$, $[PtCl_2py_2]$, $[Pt(NH_3)_2py_2]^{2+}$. Compusul $[PtCl_2(NH_3)_2]$, **13**, a fost identificat sub forma celor doi izomeri *cis* și *trans*, pe baza faptului că prin reacția de schimb pe care o dă cu ionul oxalat, c. *cis* a acestuia reacționează cu un singur mol de acid oxalic (6), pe cînd c. *trans* reacționează cu doi moli (7):

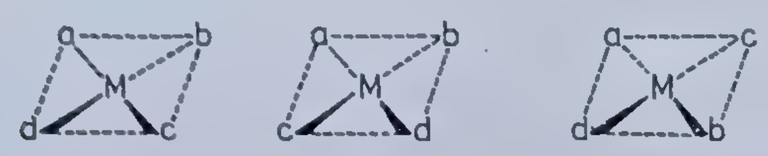


Un exemplu tipic de structură $[M(ab)_2]$ este complexul platinei cu glicocolul, **14**, care poate exista sub forma celor doi izomeri, *cis* și *trans*:



14 cis **14** trans

Creșterea diversității liganzilor, ilustrată prin exemplul [*Mabcd*], duce la existența a trei configurații posibile (fig. 3 a, b, c)



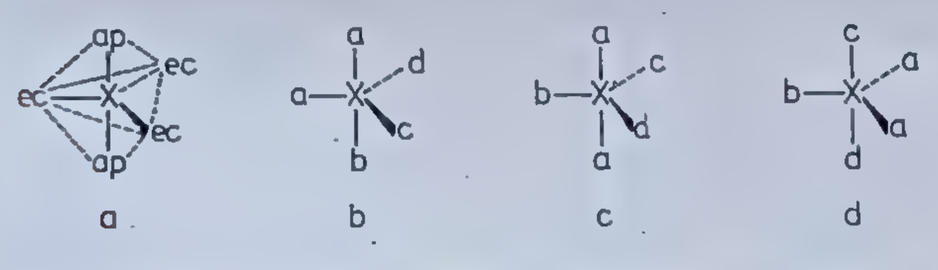
a b c

Fig. 3. Configurații posibile ale unei combinații complexe 4-coordinate de tipul [*Mabcd*].

Acestea au putut fi puse în evidență în cazul combinațiilor

$[PtBrClNH_3(C_2H_4)]$, $[PtBrClNH_3py]$, $[PtClINH_3py]$, $[PtBrNH_3NO_2py]$ etc.

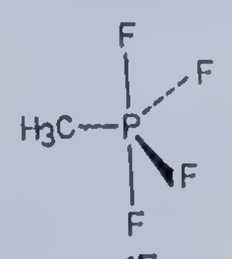
Combinațiile complexe cu număr de coordinare cinci (5-coordinate) sînt reprezentate de compuși conținînd atomi pentavalenți de fosfor și arsen. Aranjamentul celor cinci liganzi în jurul atomului central poate fi o bipiramidă trigonală cu simetrie D_{3h} (fig. 4 a), care prezintă liganzi în poziții *apicale* (*ap*) și *ecuatoriale* (*ec*).



a b c d

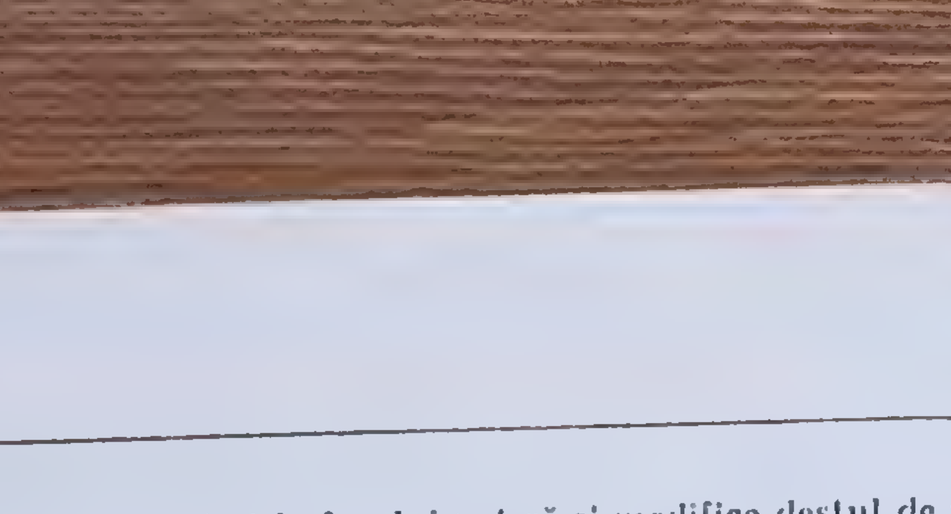
Fig. 4. Tipurile de legături (a) și configurațiile posibile (b, c, d), ale unei combinații complexe 5-coordinate de tipul Xa_2bcd.

Pentru un compus de tipul Xa_4b trebuie să existe doi izomeri configurationali distincți: unul cu ligandul *b* în poziție *apicală* și celălalt cu ligandul plasat *ecuatorial*. S-a constatat, din studii spectroscopice și prin calcule mecanic cuantice, că în general liganzii electronegativi atașați la atomul de fosfor 5-coordinat preferă poziția *apicală*, ca și în cazul concret al compusului H_3CPF_4 (**15**):



15

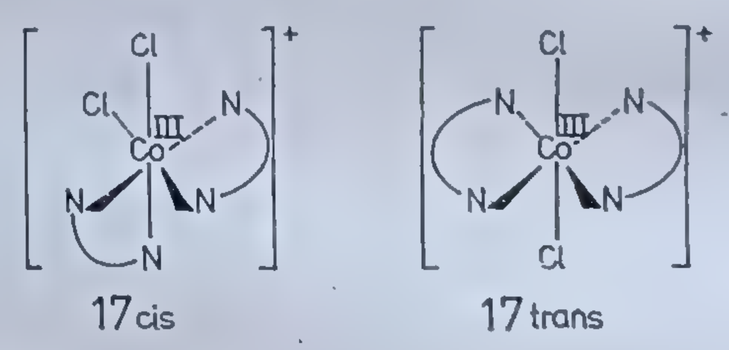
Pentru compușii 5-coordinați cu patru liganzi diferiți, Xa_2bcd, pot să apară diverse situații, ca de exemplu cele din fig. 4b,c,d. Dintre acestea, c. b este chirală, pe cînd cele c și d sînt achirale, deoarece posedă un plan de simetrie trecînd prin liganzii *b c d* coplanari. În cazul în care toți liganzii sînt diferiți (*Xabcde*) toate cele 20 de c. posibile sînt chirale. Spre deosebire de compușii 4-coordinați, care sînt configurațional stabili, cei 5-coordinați ai fosforului pot să-și modifice destul de ușor c., fără ruperea legăturilor printr-un așa-numit mecanism de *pseudorotație*. Pe baza acestor comportări se consideră acești compuși ca avînd o „c. *nerigidă*". Combinațiile complexe 6-coordinate au o structură octaedrică cu liganzii ocupînd poziții *apicale* și *ecuatoriale* (fig. 5). În cazul a doi liganzi echivalenți, în compuși de tipul $[Ma_4b_2]$, aceștia se pot prezenta sub forma a doi stereoizomeri cu c. *cis* sau *trans*, ca și în cazul concret al combinației complexe **16** avînd ca



16 cis **16** trans

Fig. 5. Tipurile de legături (apicale și ecuatoriale) în cazul unei combinații complexe 6-coordonate.

atom central Co^{III}. Cei doi izomeri sînt colorați diferit, cel *cis* avînd culoarea violetă, iar cel *trans* culoarea verde. Adesea compușii cu aceeași c. au culori similare. Stabilirea c. relative a complecșilor se poate realiza fie pe calea corelării chimice, fie prin asociere cu apariția chiralității. Un exemplu pentru cea de-a doua cale îl constituie perechea de izomeri **17c** și **17t** cu c. *cis* și *trans*, la structura cărora participă un ligand bidentat. Doar stereoizomerul *cis* al ionului complex $[Co^{III}Cl_2(en)_2]^+$ prezintă activitate optică:



17 cis **17** trans

$en = H_2N-(CH_2)_2-NH_2$

Combinațiile complexe cu liganzi tridentați, dintre care cel mai simplu este dietilentriamina (1,4,7-triazaheptan), $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ (dien), pot prezenta trei c. diferite: două *trans* (*trans facial* și *trans meridial*) și una *cis* (fig. 6 a, b, c).

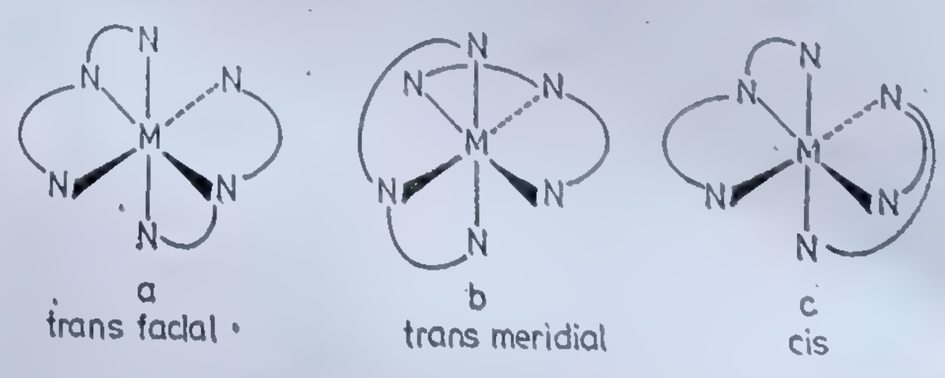


Fig. 6. Configurațiile *trans* (a) și *cis* (b, c) ale unei combinații complexe 6-coordinate cu liganzi tridentați.

Dintre combinațiile complexe cu liganzi tridentați micști, cationul $[Co(ADA)dien]^+$, în care ADA reprezintă acidul aminodiacetic ($HOOC-CH_2-NH-CH_2-COOH$), a fost prima de acest tip la care au fost obținuți toți cei trei izomeri configurationali. Combinațiile complexe cu liganzi tetradentați ca trietilentetramina (1,4,7,10-tetraazadecan) pot să

apară într-o c. *trans* optic inactivă și două c. *cis*, α și β (fig. 7 a, b, c), care prezintă ambele activitate optică :

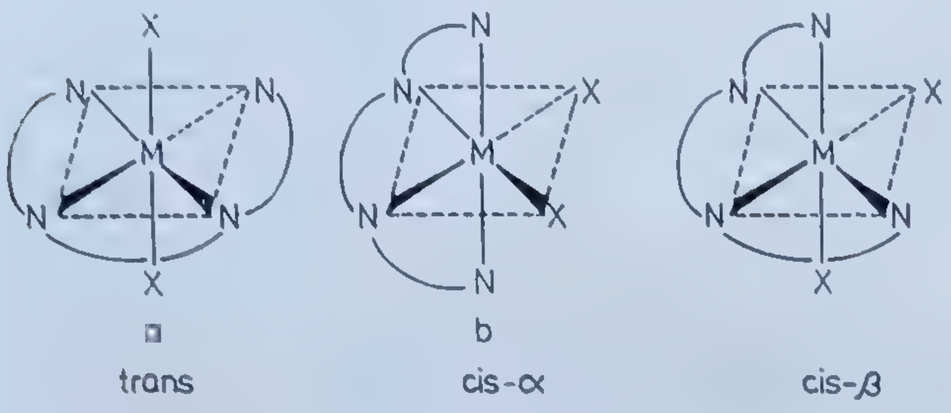


Fig. 7 Configurațiile (a) *trans* și *cis* (b, c) ale unei combinații complexe 6-coordinate cu liganzi tetradentați.

Cationii $[RhCl_2(trien)]^+$ și $[CoCl_2(trien)]^+$ au fost obținuți sub forma tuturor celor trei c., dintre care cele *cis* au fost dedublate în antipozi optici în cazul complexului cu cobalt. Combinațiile complexe cu liganzi pentadentați ca tetraetilenpentamina (1,4,7,10,13-pentaazatridecan) (tetraen) se pot prezenta în principiu sub forma a patru c. distincte (fig. 8 a, b, c, d), în funcție de felul în care se leagă ligandul în jurul atomului central prin cei cinci atomi de azot :

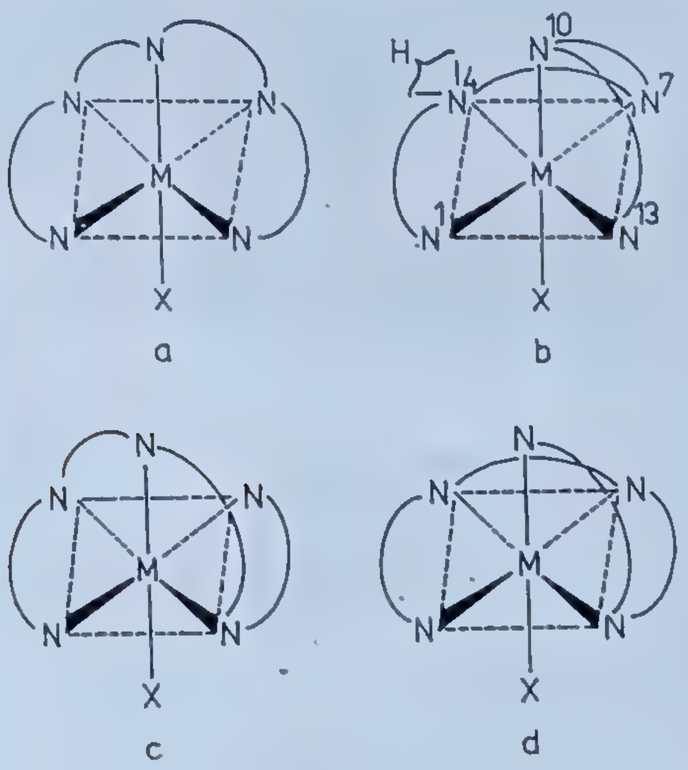


Fig. 8. Configurațiile posibile ale unei combinații complexe 6-coordinate cu liganzi pentadentați.

În cazul cationului $[Co^{III}Cl(tetraen)]^{2+}$, au fost puse în evidență c. de tipul a și b, dintre care la b s-a dovedit existența a doi invertomeri stabili, în funcție de orientarea atomului de hidrogen atașat la atomul N^4. C. absolută a complecșilor anorganici chirali poate fi determinată cu ajutorul cristalografiei de raze X, cu condiția existenței a cel puțin unui atom greu într-o poziție necentrală. Metodele chiroptice se pretează și ele pentru corelări configuraționale. Deoarece multe dintre combinațiile complexe cu metale tranziționale sînt colorate, acest fapt face ușor de studiat efectul Cotton într-un domeniu accesibil al spectrului. V. *Activitate optică, Conformație, Stereochimie*

Bibl. : Bahr, W., Theobald, H., *Organische Stereochemie : Begriffe und Definitionen*, Springer Verlag, Berlin, 1973 ; Brezeanu, Maria, Spacu, P., *Chimia combinațiilor complexe*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974 ; Badea, F., Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Științifică, București, 1974 ; Döpke, W., *Stereochemie organischer Verbindungen*, Akademie Verlag, Berlin, 1975 ; Testa, B., *Principles of organic stereochemistry*, Marcel Dekker Inc., New-York, 1970 ; Kagan, H., ; *Organic stereochemistry*, Edward Arnold Ltd., London, 1970 ; Nogradi, M., *Stereochemistry : Basic concepts and applications*, Pergamon Press, 1981 ; Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compușilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.

CONFORMAȚIE, termen utilizat în stereochimie pentru a preciza aranjamentul spațial al atomilor (grupelor de atomi) ale unei molecule cu o *configurație* definită (v. și *Configurație*), care poate rezulta ca urmare a rotirii (torsiunii) în jurul axelor ce leagă între ei, prin legături simple, atomii moleculei. Termenul a fost introdus de Haworth (1929), fiind sinonim cu cel de *constelație*, utilizat ocazional în literatura de limbă germană (*Konstellation*). Pentru caracterizarea unei c., pe lîngă valorile lungimilor de legătură și a unghiurilor de valență (care definesc configurația), trebuie luat în considerare, în plus, și *unghiul de torsiune* Φ. C. unei molecule poate fi definită așadar ca aranjamentul spațial al atomilor sau grupelor de atomi în raport cu unghiul de torsiune Φ. În timp ce definiția configurației face abstracție de aspectele conformaționale legate de structura moleculei, în definiția c. sînt incluse implicit și datele configuraționale referitoare la molecula în cauză. Ambele noțiuni se referă la un mod de precizare a structurii spațiale a moleculei, diferența dintre configurație și c. constînd numai în numărul de coordonate spațiale utilizate pentru caracterizarea arhitecturii moleculare (lungimea legăturii și unghiul de valență, în primul caz, și unghiul de torsiune, în plus, în cel de-al doilea caz). Modificarea unghiului de torsiune Φ are ca rezultat existența unui număr infinit de mare de *izomeri conformaționali* sau *conformeri*, fiecare reprezentînd o c. aparte. Uneori se face o diferențiere între termenul de c. utilizat în general pentru infinitatea de aranjamente spațiale posibile și cel de *conformer* folosit pentru c. stabile. În acest context se poate defini ca și *conformer* aranjamentul spațial cel mai stabil al unei molecule, la care aceasta revine spontan după mici pendulări în jurul poziției de echilibru. Datorită faptului că izomerii conformaționali se transformă unii în alții prin rotații (torsiuni) în jurul unor axe interatomice din moleculă, ei pot fi denumiți și *izomeri rotaționali* (rotameri) sau *izomeri torsionali* (torsiomeri). Rotația în jurul unei axe interatomice nu este niciodată complet liberă, ci este o rotație împiedicată (frînată), așa după cum s-a putut dovedi în cazul etanului de exemplu, comparînd valoarea calculată teoretic pentru entropia acestei molecule, cu valoarea determinată experimental. Luînd în considerare molecula etanului, care în decursul unei rotații complete de 360° în jurul legăturii C—C posedă, pe lîngă c. *eclipsată* a (Φ = 0°) și *intercalată* b (Φ = 60°)

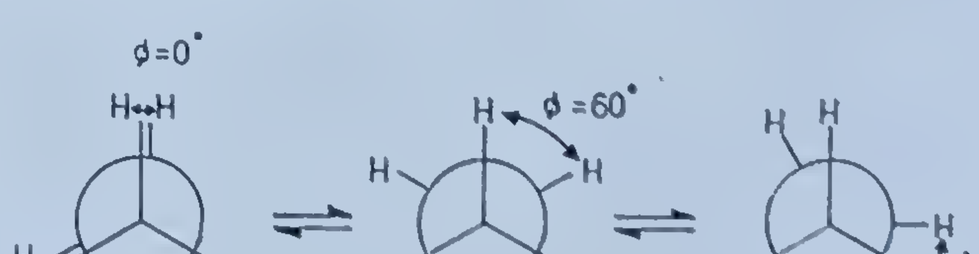


Fig. 1.

și o infinitate de alte c. intermediare c, (pentru care 0° < < Φ < 60°, fig. 1), se poate trasa o diagramă a variației energiei potențiale a etanului în funcție de unghiul de torsiune Φ (fig. 2). Minimul de energie corespunde c. intercalate, iar maximul de 12 kJ/mol c. eclipsate. Bariera energetică de 12 kJ/mol este o barieră relativ joasă, care presupune o torsiune puțin împiedicată. Cu ajutorul relației lui Boltzman, $N_2 = N_1 e^{-\Delta E/RT}$, utilizînd valoarea $\Delta E = 12$ kJ/mol, se poate calcula (pentru $T = 298$°C) populația c. eclipsate. Rezultă că proporția acestela, la temperatura mediului ambiant,

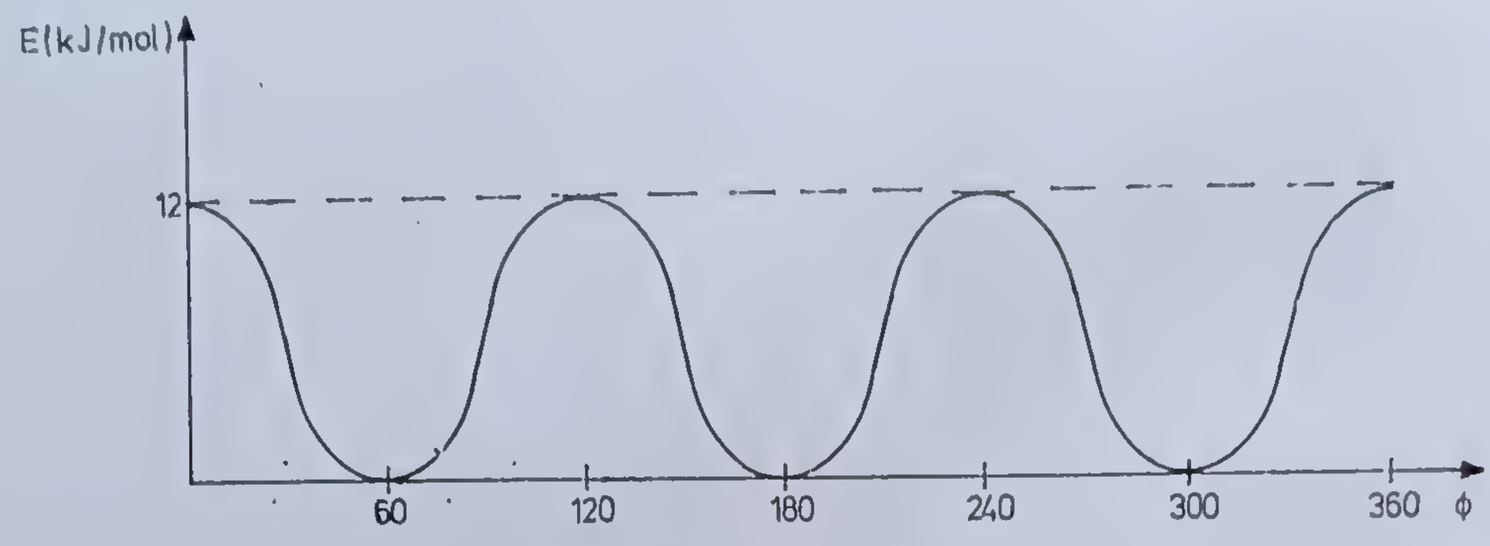


Fig. 2.

este de o moleculă la aproximativ 160 molecule în c. intercalată, deci o proporție neglijabilă. Valoarea barierei energetice de rotație depinde pe de o parte de interacțiunile dintre atomii (grupările) nelegați direct (interacțiuni de nelegătură) și pe de altă parte de repulsia reciprocă a legăturilor σ (care este maximă pentru c. eclipsate), așa cum se observă din cele cîteva date din tabelul 1.

Tabelul 1

Exemple de valori ale barierei de rotație în jurul legăturilor simple

Compus	Barieră kJ/mol	Compus	Barieră kJ/mol
CH_3-CH_3	11,5	$Cl_3Si-SiCl_3$	0
CH_3-CH_2F	13,8	CH_3-SiH_3	7,1
CH_3-CH_2Cl	14,9	CH_3-OH	4,5
F_3C-CF_3	16,3	CH_3-OCH_3	11,4
Cl_3C-CCl_3	41,9	CH_3-NH_2	8,1
$Cl_3C-SiCl_3$	18,8		

Valorile pentru compușii conținînd Si sînt mult mai mici, datorită razei mult mai mari a acestui atom, care distanțează atomii nelegați direct în așa fel încît interacțiunile dintre ei în momentul trecerii barierei energetice sînt mai mici. În cazul hexaclorodisilanului, atomii de clor se află la distanță suficient de mare pentru a nu se mai influența practic deloc. Rotația în jurul legăturii simple ce leagă atomii hibridizați sp^3 este caracterizată în general prin valori foarte mici ale entalpiei libere de activare a procesului de interconversie a izomerilor conformaționali, ceea ce face dificilă determinarea experimentală a acestei energii. Urmărirea unor astfel de procese se poate realiza cu ajutorul spectroscopiei RMN, în cazul în care valoarea lui $\Delta G^{\neq}$ se situează între aproximativ 21 și 105 kJ/mol. Pentru valori $\Delta G^{\neq} < 21$ kJ/mol se face apel la spectroscopia IR sau Raman, cărora li se datorește majoritatea valorilor prezentate în tabelul 1. Dintre nenumăratele c. posibile, o moleculă trebuie să adopte în mod obligatoriu acea c. care îi asigură minimul de energie în cadrul unei geometrii moleculare optime. Devieri de la această geometrie pot avea loc prin: a) modificarea unghiului de torsiune Φ de la valoarea optimă de 60° (în c. intercalată) spre 0° (în c. eclipsată), reprezentînd *tensiunea torsională* (*tensiune Pitzer*); b) deformarea unghiurilor de valență de la valoarea lor normală, reprezentînd *tensiunea angulară* (*tensiune Baeyer*); c) comprimarea atomilor sau grupelor de atomi nelegați direct între ei, ducînd la impedimente sterice cu atît mai mari cu cît aceștia sînt mai voluminoși (*tensiune sterică*); d) alungirea legăturilor, reprezentînd în general un factor minor de destabilizare a structurilor moleculare. Parametrul cel mai susceptibil de a fi modificat, cu consum minim de energie, este unghiul de torsiune Φ, apoi unghiul de valență. Lungimea legăturii și razele van der Waals sînt practic nemodificabile. Factorii menționați anterior duc la apariția unei *energii* sau *tensiuni de deformare*, care, mărind conținutul energetic al moleculei, o destabilizează. Moleculele tind să adopte c. preferențiale care diminuează energia de deformare, astfel că această tendință face ca majoritatea moleculelor să poată fi considerate ca existînd practic într-o singură c. cu pondere (populație) însemnată, reprezentată de c. cea mai stabilă (denumită de unii autori *conformer*). Diferența de entalpie liberă $\Delta G°$, dintre entalpia liberă a unei c. oarecare și cea a c. celei mai stabile (pentru o configurație dată), poartă numele de *entalpie liberă conformațională*. Studiul stabilității relative a izomerilor conformaționali și corelarea acesteia cu proprietățile lor fizice și chimice constituie obiectul *analizei conformaționale*. Pentru includerea tuturor c. posibile într-un sistem de nomenclatură, se folosesc denumirile prezentate în tabelul 2 și în figura 3.

Tabelul 2

Conformația unor molecule aciclice și simbolizarea lor în funcție de unghiul de torsiune

Conformația	Unghi de torsiune (interval)	Denumirea IUPAC (simbol)	Denumiri similare
1	2	3	4
	0°(−30°...+30°)	±sinperiplanar (±*sp*)	eclipsat (eclipsat-*sin*)
	60°(30°...90°)	+sinclinal (+*sc*)	Intercalat, *gauche*
	120°(90°...150°)	+anticlinal (+*ac*)	eclipsat (eclipsat-*anti*)
	180°(150°...−150°)	±antiperiplanar (±*ap*)	anti (*anti*-intercalat)

Tabelul 2 (continuare)

1	2	3	4
	−120°(−90...−150°)	−anticlinal (−*ac*)	eclipsat (eclipsat-*anti*)
	−60°(−30°...−90°)	−sinclinal (−*sc*)	intercalat, *gauche*

Unghiul de torsiune Φ e măsurat între grupe de referință în sensul în care se obține o valoare (absolută) mai mică de 180°, specifică c. Această nomenclatură rămîne valabilă și pentru cazurile în care nu se cunoaște valoarea exactă a lui Φ, ci doar intervalul în care se situează aceasta.

Distanțele diferite dintre grupele de referință care intervin în diversele c. scot foarte bine în evidență justețea clasificării izomerilor conformaționali în cadrul diastereoizomeriei (izomerie „de distanță"). Între diferitele c. ale unei configurații date pot exista relații de simetrie asemănătoare cu cele dintre molecule diferite, adică nu numai relații de diastereoizomerie, ci și de enantiomerie. În cazul c. butanului, de exemplu (fig. 4), perechile de c. *gauche* +*sc* și −*sc* sau perechile +*ac* și −*ac* sînt în relație de enantiomerie, avînd distanțe egale

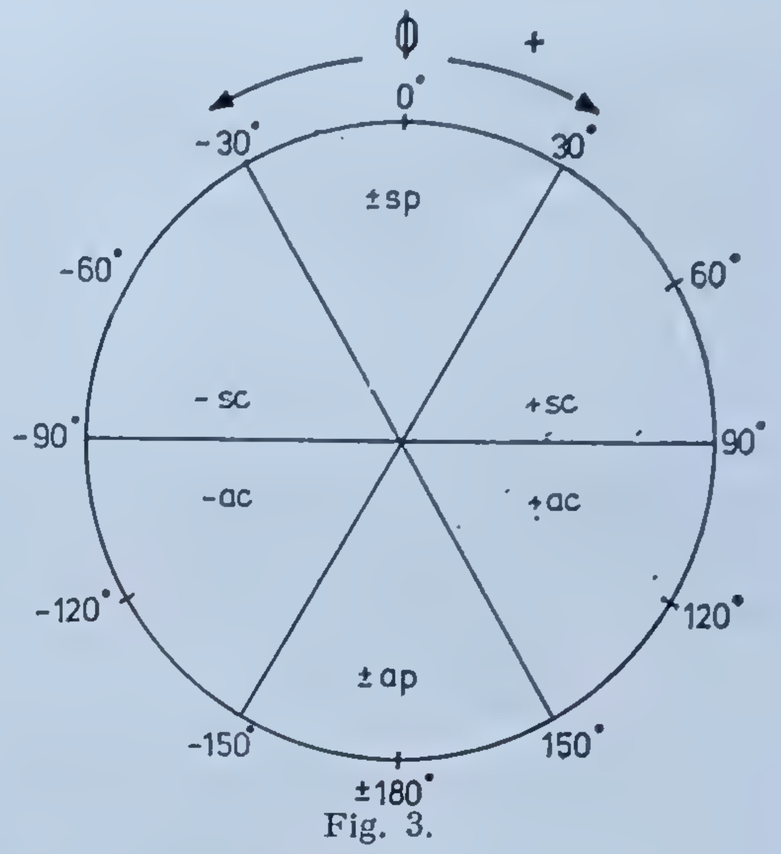


Fig. 3.

între atomii (grupele de atomi) negați direct între ei. Izomeria conformațională joacă un rol important și în cazul structurii cicloalcanilor, cel mai important și mai studiat exemplu fiind cel legat de structura inelului ciclohexanic, care se poate prezenta sub forma mai multor c. denumite *scaun* (*s*), *barcă* sau *baie* (*b*), *barcă torsională* (*bt*) și *semiscaun* (*ss*). Ciclohexanul poate să treacă de la o c. *scaun*, s_1, la cealaltă c. *scaun*, s_2 (echivalentă cu prima), prin intermediul c. ss_1, *b*, *bt* și ss_2, așa cum se observă din figura 5, care repre-

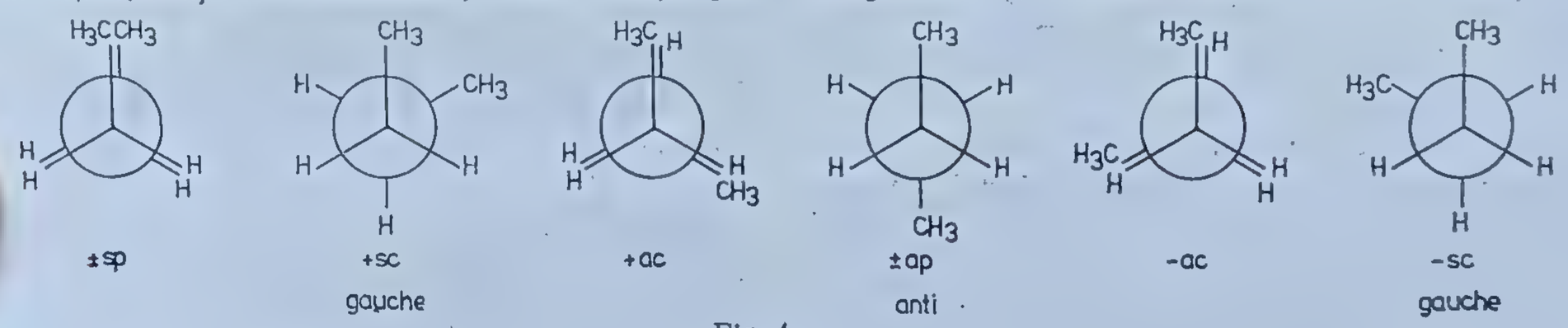


Fig. 4.

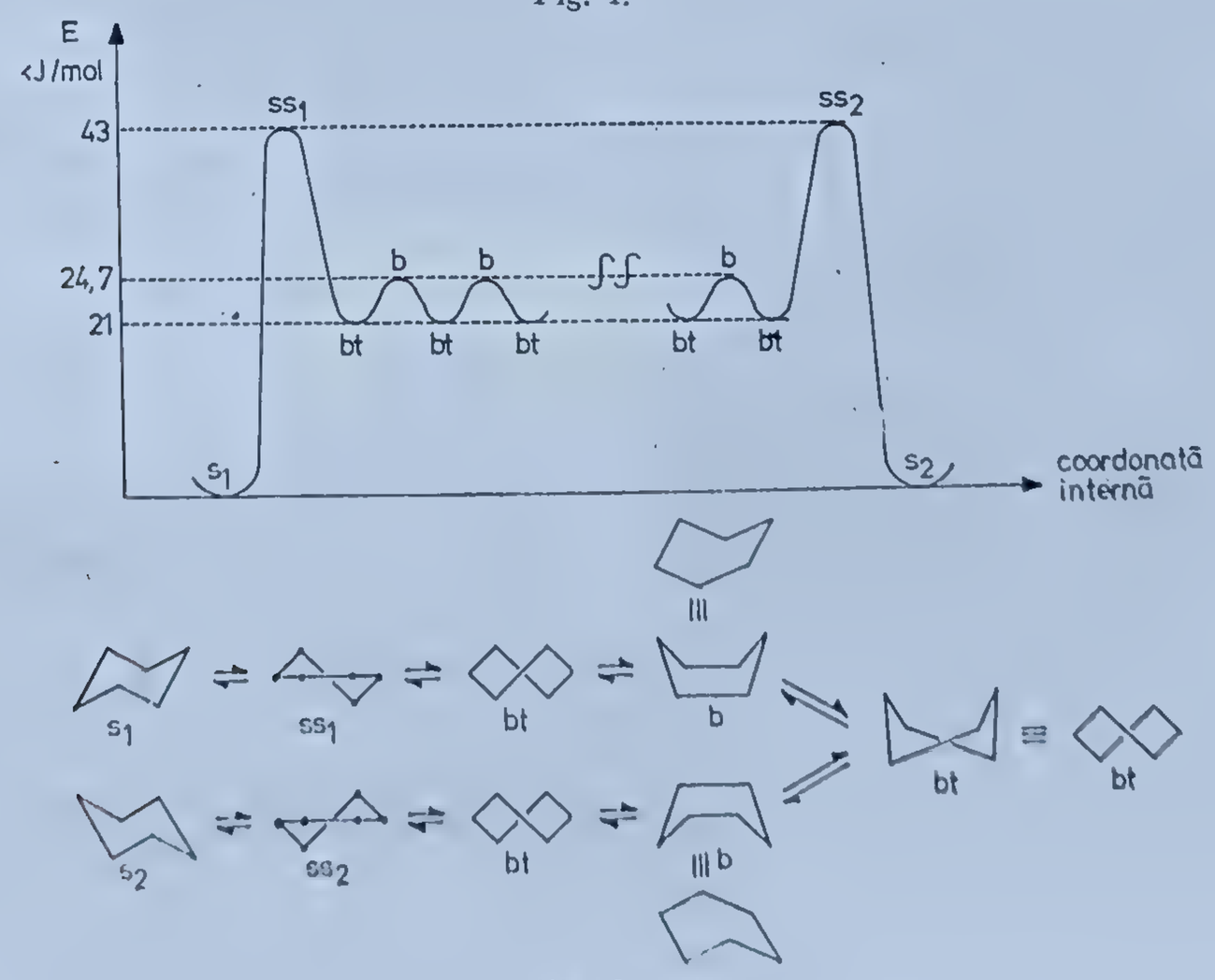
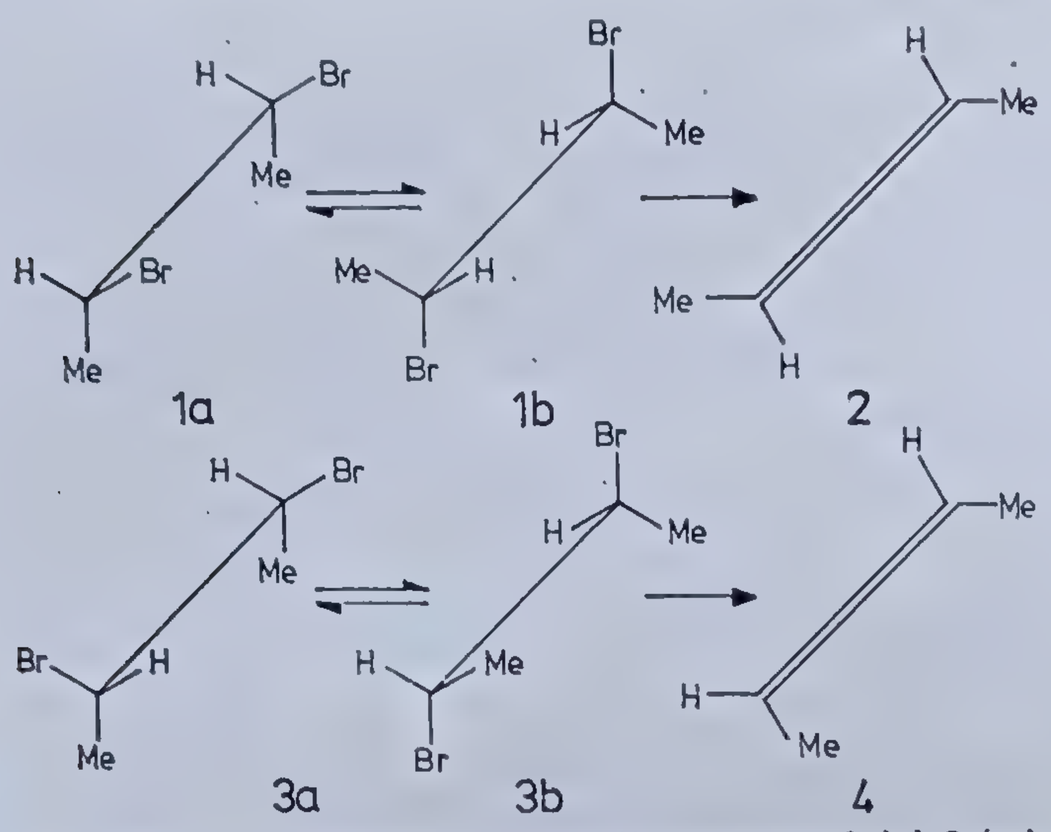
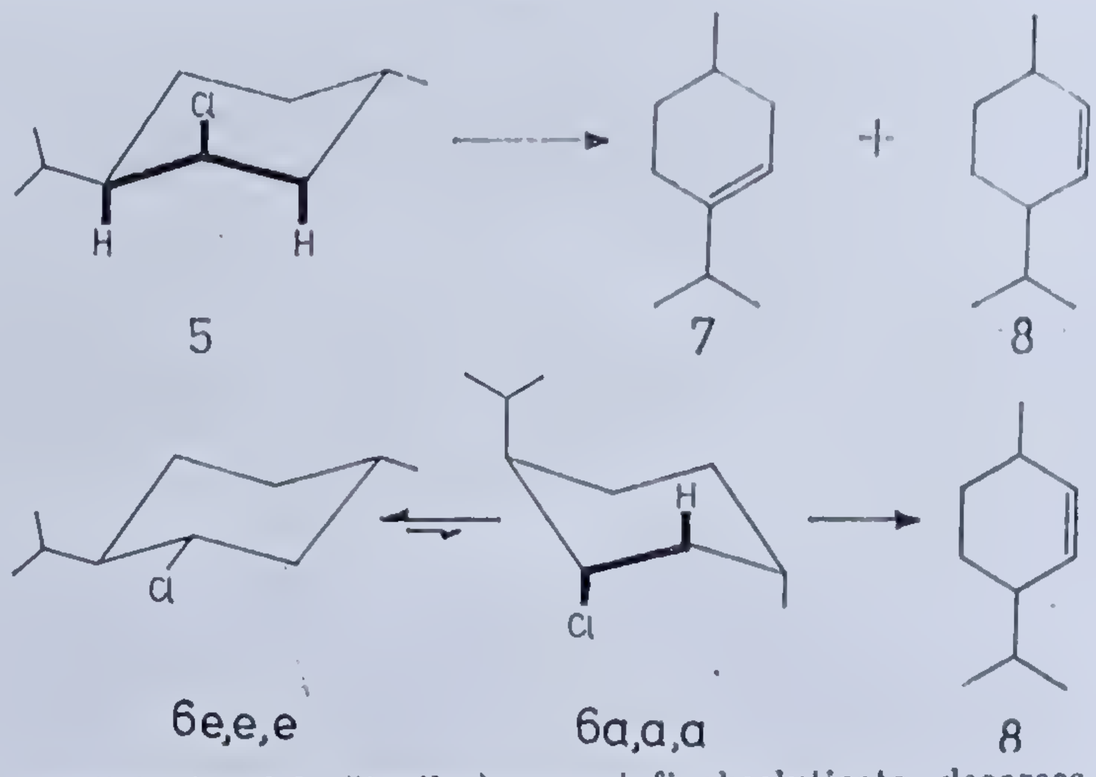


Fig. 5.

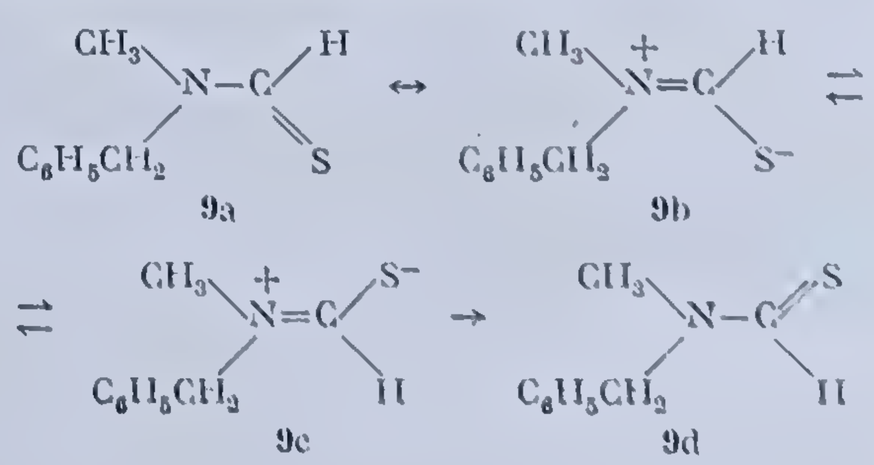
zintă diagrama energetică a izomerizării conformaționale. Moleculele ciclohexanului există preferențial în c. *scaun* cu 21 kJ/mol mai stabilă decît c. *barcă torsionată* și cu 24,7 kJ/mol mai stabilă decît c. *barcă*. Bariera energetică de 43 kJ/mol, care trebuie depășită pentru interconversia moleculei ciclohexanului de la c. s_1 la c. s_2, se datorește trecerii prin c. *semiscaun*, *ss*, bogată în energie, datorită faptului că posedă patru atomi de carbon coplanari. C. moleculelor organice este strîns corelată nu numai cu stabilitatea, ci și cu reactivitatea lor. În cazul reacțiilor de eliminare ionică, moleculele trebuie să adopte acea c. în cadrul căreia grupările care se elimină să fie situate în *anti*. Exemplul debromurării 2,3-dibromobutanului în prezența ionilor I^- este ilustrativ: diastereomerul *mezo* (**1**) dă naștere la 96 % *trans*-butenă (**2**),

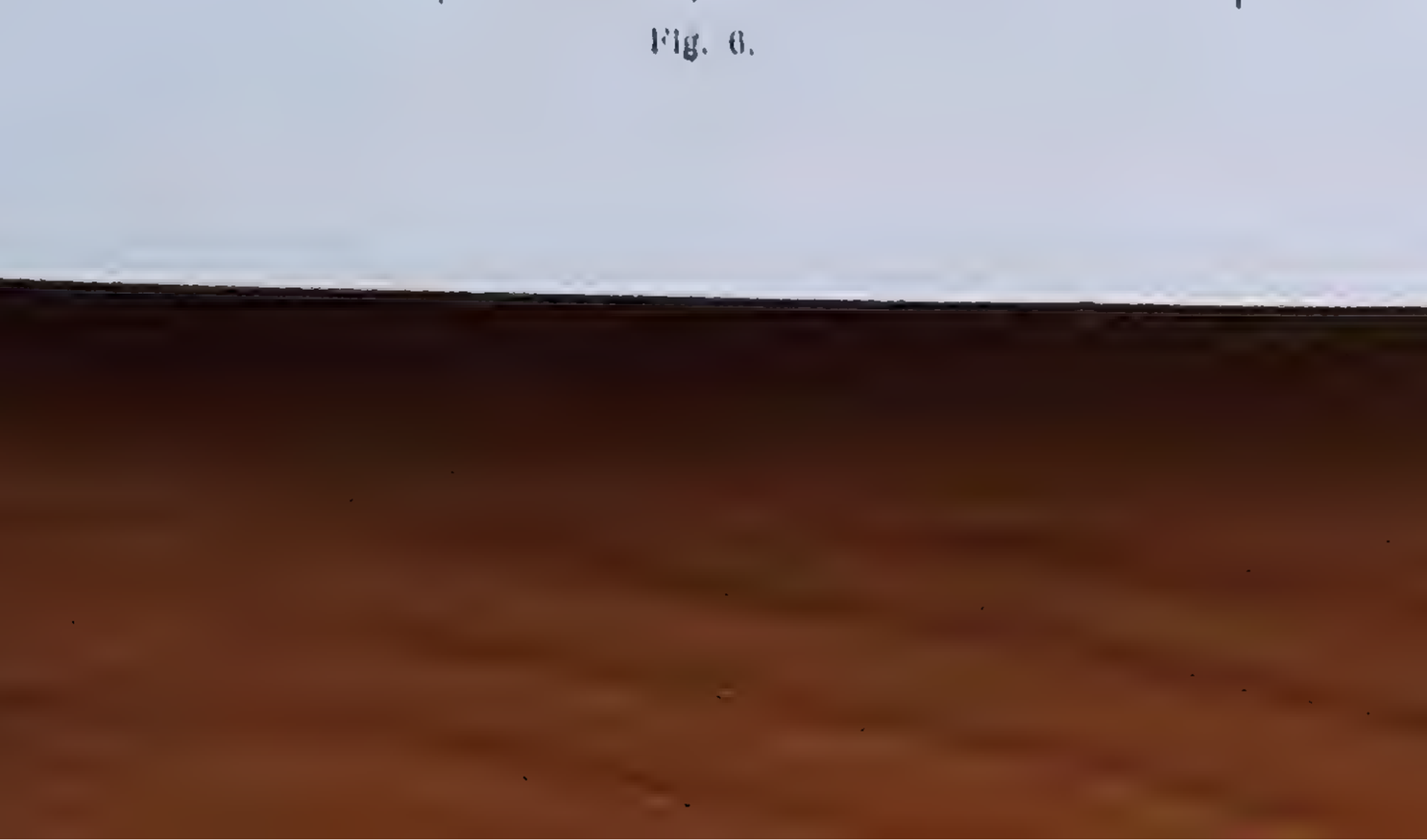


alături de 4 % izomer *cis*, pe cînd diastereomerul *d*, *l*, **3** (oricare din cei doi enantiomeri) duce la obținerea *cis*-butenei (**4**), în proporție de 91 % (pe lîngă 9 % izomer *trans*), în ciuda faptului că izomerul *trans* este mai stabil. Viteza de reacție pentru transformarea **1** → **2** este de două ori mai mare (control cinetic) decît cea pentru reacția **3** → **4**, ea depinzînd în mare măsură de populația c. (este mai abundentă c. 1b cu perechile de grupări Br și Me în *anti* decît c. 3b la care grupările Me sînt situate în *gauche*). Dehidroclorurarea comparativă a clorurii de neomentil (**5**) și mentil (**6**) constituie un bun exemplu de demonstrare a corelației c. - reactivitate în clasa derivaților ciclohexanului, caz în care eliminările ionice au loc de la c. în cadrul cărora atomii (grupele de atomi) ce se elimină au o dispoziție *trans diaxială* pe inelul ciclohexanic. Clorura de neomentil (**5**), cu o c. stabilă (grupările metil și izopropil ecuatoriale), favorabilă eliminării de acid clorhidric, duce la obținerea 3-mentenei (**7**) ca produs principal de reacție (în conformitate cu regula lui Zaițev), cu o viteză de 193 ori mai mare decît cea a aceleiași reacții aplicate clorurii de mentil (**6**), care dă ca produs de reacție 2-mentena (**8**), contrar regulei lui Zaițev. Faptul că în cazul clorurii de mentil reacția nu poate avea loc decît de la c. nestabilă **6** *a*, *a*, *a* explică atît viteza mică de reacție, cît și nerespectarea fortuită a regulii lui Zaițev (se elimină singurul atom de hidrogen situat în *anti* față de clor). Definițiile date anterior pentru noțiunile de configurație și c., precum și considerațiile referitoare la posibilitățile de izomerizare a izomerilor configurați onali (prin



rotații în jurul legăturilor) nu pot fi absolutizate, deoarece există și numeroase cazuri în care diferențele dintre noțiunile de configurație și c. se estompează în mod substanțial. Cele mai concludente exemple în acest sens pot fi alese din clasa atropizomerilor (v. și *Atropizomerie*), care pot fi izolați sub formă de antipozi optici (izomeri configurați onali) atît timp cît substituenții din pozițiile 2,2′ și 6,6′, în cazul biarililor (fig. 6) sînt suficient de voluminoși pentru a nu permite depășirea barierei energetice a reacției de stereoizomerizare, prin rotire în jurul legăturii $C^1—C^1$. Biarilii 2,2′,6,6′-tetrasubstituiți pot fi considerați deci și ca izomeri conformaționali separați prin bariere energetice suficient de înalte (la temperatura ambiantă) pentru ca cei doi enantiomeri (conformeri în același timp) să fie separabili. O situație similară apare și în cazul diferențierii izomerilor configurați onali de tip *cis-trans* de cei conformaționali. Ca exemple pot fi menționate cazuri care implică existența unei legături simple cu caracter parțial de legătură dublă, dacă una din structurile limită prezintă o pondere suficient de mare pentru a impune o rigiditate apreciabilă legăturii respective. În cazul concret al *N*-(benzilmetil)-tioformamidei (**9**), reprezentată prin structurile limită **9**a, b și **9**c, d, a fost posibilă separarea izomerului mai stabil „E" (**9**c, d), în stare pură, și a izomerului „Z" (**9**a, b), cu puritate de 75 %. Trecerea de la o „configurație" la alta are loc și în acest caz prin rotația în jurul unei legături C—N, ca urmare a reacției de izomerizare:

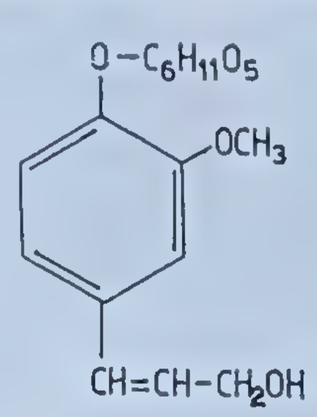




A fost pusă în discuţie aşadar limita pînă la care se poate merge în diferenţierea netă a noţiunilor de configuraţie şi c. Rezolvarea dilemei, respectiv delimitarea netă şi clară a noţiunilor de configuraţie şi c. se poate realiza numai renunţînd la implicarea unor parametri termodinamici (stabilitatea stereoizomerilor) sau cinetici (interconversia stereoizomerilor) şi făcînd apel doar la factori structurali. V. *Atropizomerie, Configuraţie, Diastereoizomerie, Stereochimie.*

Bibl.: Bähr, W., Theobald, H., *Organische Stereochemie: Begriffe und Definitionen*, Springer Verlag, Berlin, 1973; Badea, F., Kerek, F., *Stereochimie*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974; Kagan, H., *Organic stereochemistry*, Edward Arnold Ltd., London, 1979; Nogradi, M., *Stereochemistry: Basic concepts and applications*, Pergamon Press, 1981; Mager, S., Horn, M., *Stereochimia compuşilor organici*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.

CONIFERINĂ, (1), $C_{16}H_{22}O_8$, glicozida alcoolului coniferilic. Se găseşte în sucul cumbial şi participă în biosinteza lignînelor. Cristalizează în ace lucioase, p.t. 185°C, $[\alpha]_D^{20} = -70°$ (piridină).

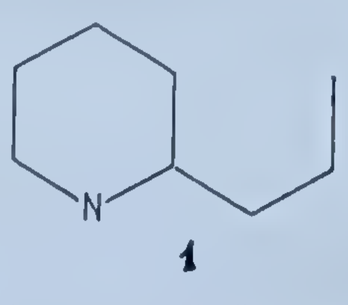


1

A fost identificată sau izolată din *Larix europeea, Fraxinus quadrongulata, Betula sp.* etc.
Sin. *Coniferozid, Lancină.*

CONIFEROZID v. CONIFERINĂ

CONIINĂ, (1), $C_8H_{17}N$, 2-*n*-propil-piperidină, alcaloid din *Conium maculatum*; lichid incolor, cu reacţie alcalină, cu gust arzător caracteristic şi miros penetrant. La temperatura ambiantă este volatilă. Se cunosc doi enantiomeri: (1)(+)-c., p.t. −2°C, p.f. 166−167°C, $[\alpha]_D^{19} = +13{,}8° - +15{,}7°$; $n_D^{23} = 1{,}4505$; este miscibilă cu alcoolul etilic, uşor solubilă în eter etilic şi majoritatea solvenţilor organici; în contact



1

cu aerul se rezinifică. Formează săruri cristalizate cu diferiţi acizi: c. HCl, cristale rombice incolore (din apă), p.t. 220°C, $[\alpha]_D^{20} = +10°$ (NH_3 lichid); c HBr, cristale aciculare incolore, p.t. 211°C; c. (*d*)-acid tartric, p.t. 54°C; c. $HAuCl_4$, p.t. 77°C; c. picrat, p.t. 75°C; 2,4-dinitrobenzoil-c., p.t. 139−139,5° şi 3,5-dinitrobenzoil-c., p.t. 108−109°C. De asemenea formează un precipitat cristalizat cu cadmiu-iodura de potasiu, p.t. 118°C. (2) (−)-c., p.t. 166,5°C, $[\alpha]_D = -15{,}6°$, celelalte proprietăţi fiind asemănătoare cu (+)-c. Formează aceleaşi săruri care au p.t. diferite, astfel: (−)-c. HCl, p.t. 220−221°C; (−)-c. HBr, p.t. 205°C; (−)-c. HI, p.t. 145−146°C; (−)-c. $HAuCl_4$, p.t. 59°C. (3). Forma racemică, (±)-c., p.f. 160°C; se cunosc două săruri: clorhidrat de (±)-c., p.t. 216−217, şi platinoclorhidrat de (±)-c., p.t. 160°C. C. este primul alcaloid căruia i s-a stabilit structura de către Schiff (1870) şi care a fost sintetizată de Landenbury (1889). C. se prepară din seminţele de *C. maculatum* prin metode specifice extracţiei alcaloizilor sau prin antrenarea cu vapori de apă a materialului vegetal. Ambii izomeri, (+)- şi (−)-c., sînt foarte toxici, producînd vomisment în primul stadiu, cu paralizia terminaţiilor nervoase, urmată de cea a sistemului nervos central. Respiraţia este la început accelerată, caa poi să scadă şi să înceteze, o dată cu ritmul cardiac.

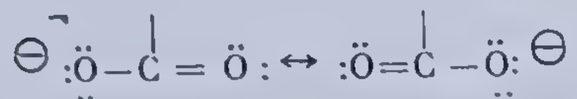
CONJUGARE, interacţiune electronică între electronii π ai unor legături multiple homo- sau heteroatomice (conjugare π−π) sau între electronii π şi electronii neparticipanţi ai unor heteroatomi (conjugare π-*p*) aşezaţi în poziţii învecinate. Rezultă o stabilizare a moleculei. Moleculele cu structuri conjugate manifestă proprietăţi fizice şi chimice deosebite. Astfel, energiile de formare sînt mai mici decît valorile calculate aditiv; 1,3-butadiena dă reacţii de adiţie şi de polimerizare în poziţiile 1 şi 4; benzenul nu participă decît greu în reacţii de adiţie; amidele nu dau reacţiile caracteristice grupelor separate −NH− şi −CO− etc. Thiele (1898) propune teoria c. pentru structurile în care dublele legături alternează cu simple legături, presupunînd că se produc interacţiuni care generează o „afinitate mai împrăştiată". Redistribuirea afinităţii legăturilor este considerată permanentă. Probabilitatea maximă de reacţie este la capetele sistemului „conjugat", unde a rămas „disponibilă afinitatea liberă ne-neutralizată", explicînd astfel reacţiile de adiţie la capetele sistemelor nesaturate conjugate. Această idee a afinităţii redistribuite este în esenţă premisa mecanismului de c. al deplasărilor electronice, propus iniţial de Lowry (1923) şi adoptat ca descriere a stării normale a moleculelor de C.K. Ingold (1926), sub denumirea de efect mezomer. Flürscheim a extins ideea de c., incluzînd şi participarea unor heteroatomi (ca azotul trivalent) la „redistribuirea afinităţii". C. poate fi fie *liniară* (orbitalul molecular de cea mai joasă energie este liniar), ca în 1,3,5-hexatrienă ($CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$), fie *încrucişată* (orbitalul molecular este ramificat), ca în 2-vinil-1,3-butadiena $\left(\begin{matrix} CH_2=CH \\ \\ CH_2=CH \end{matrix}\right\rangle C=CH_2$). Sistemele conjugate tind să adopte o configuraţie plană, în care interacţiunea electronilor este maximă şi deci energia potenţială va fi minimă. Cantitativ, c. se evaluează prin energia de c., care reprezintă diferenţa dintre energia teoretică corespunzătoare unei structuri limită şi energia reală a moleculei (tabelul 1).

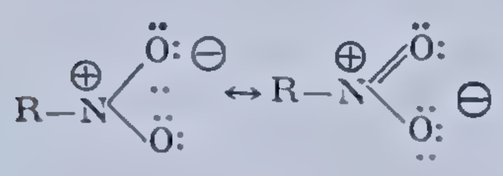
Tabelul 1

Energii de conjugare

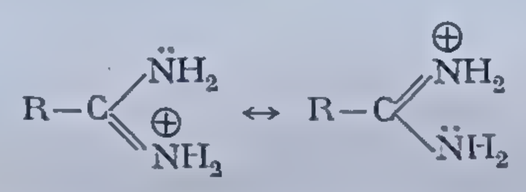
Compus	*E*, kcal/mol
1,3-Butadienă	3,6
1,3-Pentadienă	4,1
Ciclopentadienă	3,0
1,3-Ciclohexadienă	3,8
Ciclooctatetraenă	5,0
Crotonaldehidă	2,9
Etil vinil eter	3,4
2-Etoxi-1-propenă	3,3
2-Metoxi-2-butenă	2,1
Divinil eter	3,5
Acetat de vinil	0,0
Benzen	36,0
Etilbenzen	35,2
Stiren	38,4
o-Xilen	35,1
1,2-Dihidronaftalină	3,0
Naftalină	61,0
trans-Stilben	7,0
cis-Stilben	2,3
1,4-Difenil-1,3-butadienă	10,7
Fulvenă	13,0

Structurile limită reprezintă structuri moleculare care își păstrează nemodificat scheletul de legături σ și care se diferențiază prin repartiția electronilor π sau *p*. Cele mai stabile sînt structurile limită cu număr maxim de legături multiple și număr minim de sarcini despărțite sau de electroni necuplați. Stabilizarea prin c. este maximă cînd structurile limită sînt echivalente, ceea ce s-a denumit c. *izovalentă*. Structurile limită echivalente reprezintă stări electronice de energie egală, dar mult diferite de starea electronică reală a moleculei. Structurile cu c. izovalentă prezintă energii de c. mari. Exemple de asemenea structuri sînt benzenul, ionul carboxilat, grupa nitro etc. :



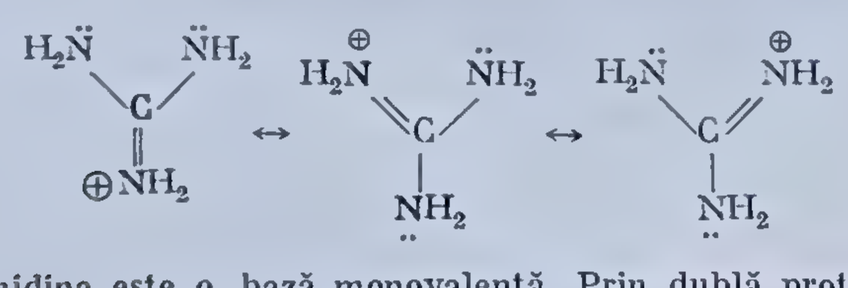


Bazicitatea marcată a amidinelor este explicată prin c. izovalentă a cationilor respectivi :



La fel se explică și bazicitatea *O*-alchilureei :

și a guanidinei ($K_b = 0{,}51$), comparabilă cu hidroxizii alcalini :



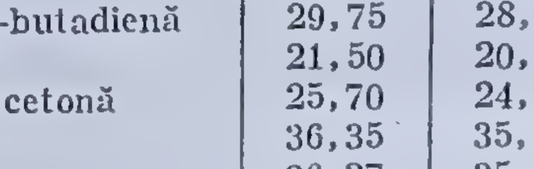
Guanidina este o bază monovalentă. Prin dublă protonare dispare posibilitatea de c. izovalentă, ceea ce reduce stabilitatea sistemului. În sistemele cu c. izovalentă, lungimea legăturilor simple și duble devine egală, deoarece densitatea electronică este uniformă. Astfel, la benzen lungimea tuturor legăturilor C—C este 1,39 Å ; lungimea ambelor legături C—O din ionul carboxilat este 1,27 Å, iar lungimea tuturor legăturilor C—N din cationul de guanidiniu este 1,18 Å. Aceste valori sînt mai mici decît mediile aritmetice ponderate ale legăturilor simple și duble. L. Pauling a stabilit o relație între lungimea legăturii și caracterul de dublă legătură. În c. deschisă energia de c. este mai mică. În asemenea cazuri una dintre structurile limită reprezintă o stare electronică mult mai apropiată de structura moleculei reale. Astfel, la 1,3-butadienă structura $CH_2=CH-CH=CH_2$ este cea mai apropiată de forma reală a moleculei, iar energia de c. este numai 2—3 kcal/mol. Din lungimea legăturii simple, de 1,46 Å la 1,3-butadienă și ciclopentadienă, Pauling a calculat un caracter de dublă legătură de 15 %. Acest caracter de dublă legătură este prea redus pentru a împiedica rotația liberă în jurul acestei legături și pentru a genera izomerie geometrică, dar în stare gazoasă configurația transoidă a 1,3-butadienei este preferată, cu o diferență de energie de 1,5 kcal/mol față de forma cisoidă. La sistemele cu c. deschisă („sacrificială") influența c. asupra lungimii legăturilor este mai limitată. La diacetilenă, ca și la dician și la alte sisteme cu triple legături conjugate, legătura C—C mediană are o lungime de 1,379 Å, apropiată de lungimea unei duble legături. Sistemele cu c. deschisă prezintă o exaltație a refracției moleculare, această valoare putînd reprezenta o măsură cantitativă a c. (tabelul 2). Sistemele cu c. izovalentă

Tabelul 2

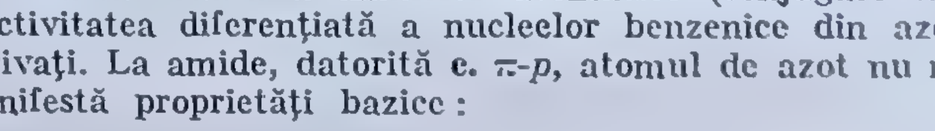
Refracția moleculară a unor sisteme conjugate

Compus	RM_{exp}	RM_{calc}	Exaltația
1,5-Hexadienă	28,99	28,99	0
2,4-Hexadienă	30,64	28,99	+1,65
2,3-Dimetil-1,3-butadienă	29,75	28,99	+0,75
Crotonaldehidă	21,50	20,14	+1,36
Metil propenil cetonă	25,70	24,95	+0,83
Stiren	36,35	35,00	+1,35
Acetofenonă	36,27	35,62	+0,65
Nitrobenzen	32,72	31,86	+0,86
Cinamaldehidă	43,51	39,62	+3,89
Cinamat de etil	53,62	50,54	+3,08
Anilină	30,58	29,60	+0,98
N,*N*-Dimetilanilină	40,82	39,27	+1,55
Clorobenzen	31,14	31,02	+0,12
Toluen	31,06	30,83	+0,23

prezintă dimpotrivă o ușoară depresiune a refracției moleculare. Stabilitatea carbanionilor este determinată de c. Anionul ciclopentadieniliu se stabilizează prin c. cu formarea unui sistem de șase electroni care conferă caracter aromatic. Creșterea stabilității carbocationilor, radicalilor și carbanionilor în seria : $C_6H_5CH_2 < (C_6H_5)_2CH < (C_6H_5)_3C$ este determinată de extinderea c. Alte consecințe ale c. sînt reactivitatea micșorată a halogenurilor de vinil și de aril (conjugare π-p). bazicitatea redusă a aminelor aromatice (conjugare π-p), reactivitatea diferențiată a nucleelor benzenice din azoxiderivați. La amide, datorită c. π-p, atomul de azot nu mai manifestă proprietăți bazice :



Lungimea legăturii C—N se micșorează de la 1,47 Å la amine la 1,32 Å în amide, ceea ce reprezintă un caracter de 40 % dublă legătură. O c. analoagă se produce și în grupa amidică a catenei polipeptidice, determinînd structura coplanară a grupei. La uree se produce o c. de același tip ca la amide, dar molecula fiind plană și simetrică interacțiunea este mai puternică :



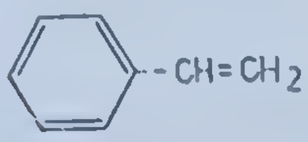
Lungimile legăturilor sînt : C—O = 1,262 Å și C—N = = 1,335 Å. Din valoarea mare a momentului de dipol (μ = = 4,56 D) rezultă că predomină structurile cu sarcini despărțite. Astfel se explică bazicitatea redusă a atomilor de azot și lipsa de reactivitate a grupei carbonil față de reactanți nucleofili. O caracteristică importantă a sistemelor conjugate este transmiterea efectelor electronice de-a lungul catenei de legături conjugate, fără atenuarea efectului. Un astfel

de exemplu este activarea grupei metil din aldehida sorbică în reacţiile de condensare:

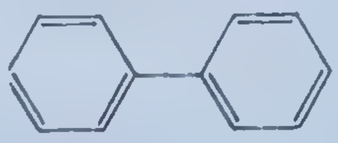
$$RCHO + CH_3-CH=CH-CH=CH-CH=O \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=O$$

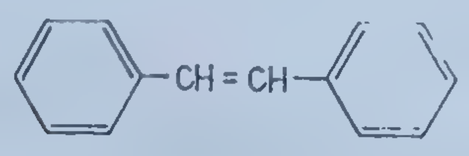
Fenomenul este cunoscut sub numele de *vinilogie*, prin care se caracterizează această comportare a sistemelor conjugate extinse de transmitere a efectelor electronice. Prin extinderea c. se produc deplasări caracteristice în spectrele electronice, spre valori mai mari ale lungimii de undă (deplasare batocromă):



λ_{max} 214 nm
ε_{max} 12000



λ_{max} 251,5 nm
ε_{max} 18000



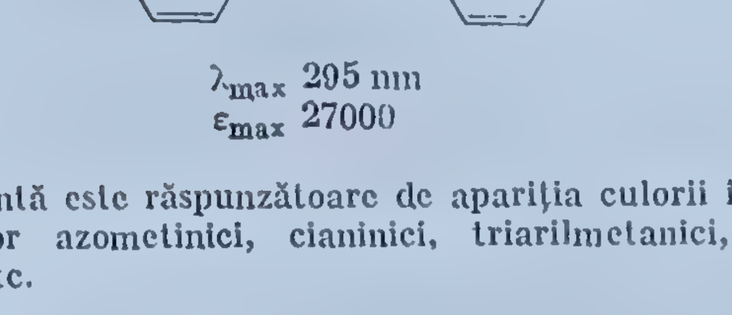
λ_{max} 295 nm
ε_{max} 27000

C. izovalentă este răspunzătoare de apariţia culorii în cazul coloranţilor azometinici, cianinici, triarilmetanici, diarilaminici etc.

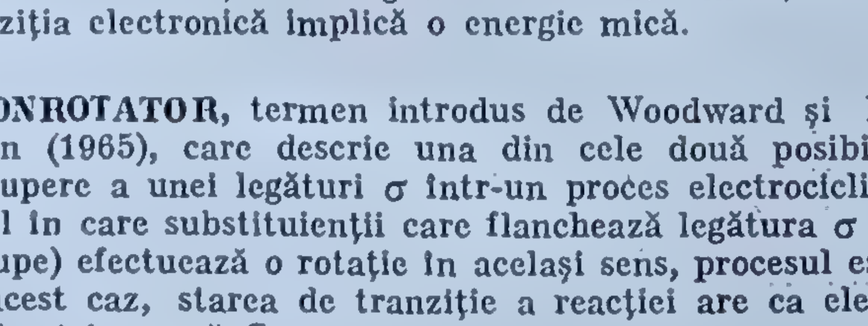
$$\overset{+1/2}{R_2N}=CH-CH=CH-CH=CH-CH=\overset{+1/2}{NR_2}$$

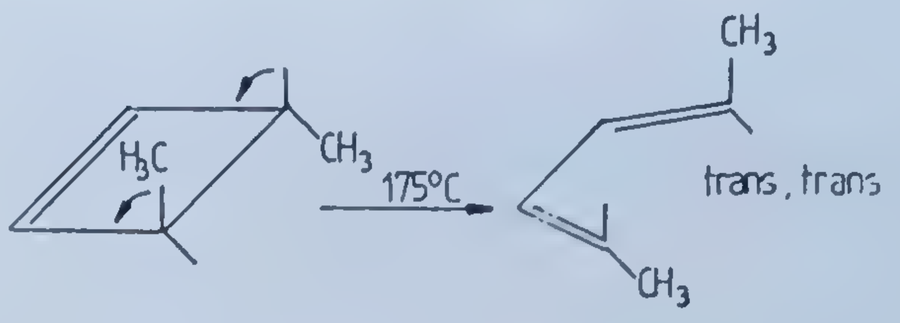
Acest tip de c., în care se produce o delocalizare avansată a electronilor π, diferă de c. deschisă a sistemelor polienice obişnuite care prezintă structuri limită cu sarcini despărţite. Starea excitată a cromoforilor azometinici este astfel mult mai stabilizată în raport cu starea fundamentală, ceea ce determină absorbţia la lungimi de undă mai mari, deoarece tranziţia electronică implică o energie mică.

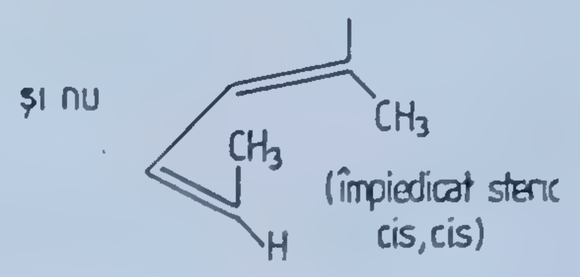
CONROTATOR, termen introdus de Woodward şi Hoffmann (1965), care descrie una din cele două posibilităţi de rupere a unei legături σ într-un proces electrociclic. În cazul în care substituienţii care flanchează legătura σ (care se rupe) efectuează o rotaţie în acelaşi sens, procesul este c. În acest caz, starea de tranziţie a reacţiei are ca element de simetrie o axă C_2:



Procesul de rupere este disrotator dacă starea de tranziţie se caracterizează printr-un plan de simetrie.
Exemple: formarea butadienelor din ciclobutene.



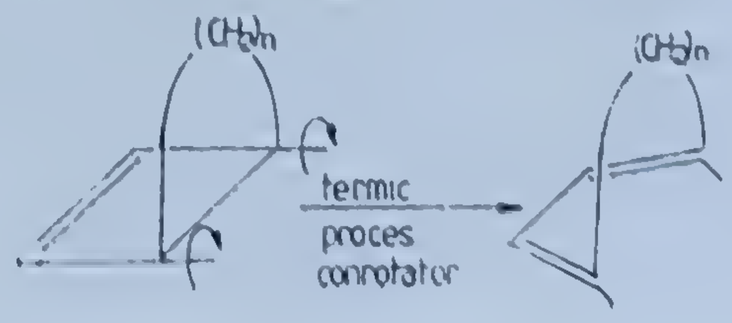




Sînt posibile două sensuri de deschidere c. cu formare de produşi distincţi sau identici. În cazul *cis*-2,3-dimetilciclobutenei rezultă *cis, trans*-2,4-hexadiena, indiferent de sensul de rotaţie. Izomerul *trans*-2,3-dimetilciclobutena, prin deschidere c., conform figurii de mai sus, se transformă în *trans, trans*-2,4-hexadienă. Ca urmare a unei rotiri în sens invers al grupărilor metil ar rezulta şi izomerul *cis, cis*-2,4-hexadienă. Faptul că starea de tranziţie, în acest caz din urmă, ar implica o situaţie sterică nefavorabilă, acest produs nu se formează experimental. Reacţiile electrociclice c. sînt permise termic pentru cazul în care procesul implică $4q$ electroni şi decurg în condiţii fotochimice pentru $4q + 2$ electroni:

	conrotator	electroni	q
	termic	4	1
	fotochimic	6	1
	termic	8	2
	fotochimic	2	0
	termic	4	1
	termic	4	1
	fotochimic	6	1

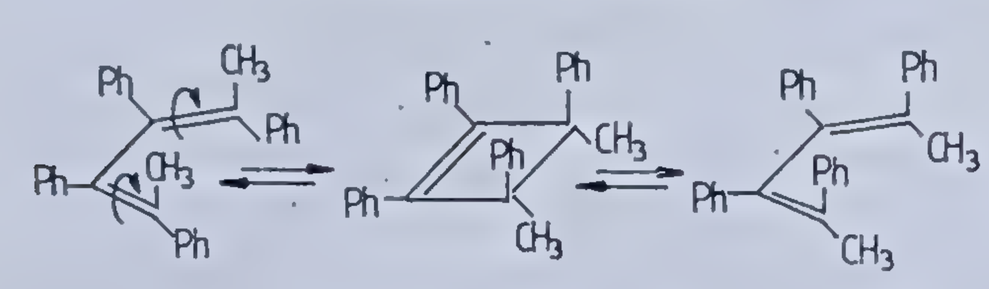
În cazul în care procesul electrociclic implică o legătură σ comună pentru două sisteme ciclice, factorul steric, ca factor secundar, poate deveni important. De exemplu:



deschiderea electrociclică a unor sisteme biciclice ale ciclobutenei conduce la *cis, trans*-dienă. Dacă mărimea ciclului este mică (*n* mic) atunci dubla legătură *trans* creează în produs o tensiune sterică ridicată, ceea ce se reflectă în valoarea temperaturii, pentru care $\tau_{1/2} = 2$ h:

n	1	2	3	4	5	6
T(°C)	<100	195	>380	350	335	180

Pentru *n* mic, tensiunea din compușii policiclici imprimă un puternic caracter exoterm acestor reacții. Compușii ca biciclo[2.2.0]hexadiena și biciclo[2.1.0]pentena au o oarecare stabilitate, deși sînt compuși cu o mare tensiune de ciclu, deoarece transformarea lor în benzen și respectiv ciclopentadienă, nu este posibilă steric în condiții termice. Un experiment interesant rezultat din studiul echilibrării, prin intermediul ciclobutenei, a compușilor substituiți ai butadienei a arătat că după 51 de zile, la 124°C, fiecare dienă a efectuat fără greșeală $2{,}6 \times 10^6$ procese c., fără să apară procesul greșit de reacție electrociclică disrotatorie:



CONSERVANT, substanță chimică care se utilizează în scopul de a întîrzia, a împiedica sau a masca degradarea și de a prelungi timpul de stocare sau de exploatare a produselor alimentare, a preparatelor cosmetice, farmaceutice etc. În funcție de scopul în care se utilizează, se poate face următoarea clasificare a **c.**:

1. Substanțe care acționcază împotriva degradărilor microbiene.
2. Substanțe care acționează împotriva degradărilor chimice.
3. Substanțe care acționează împotriva degradărilor fizice.
4. Substanțe care acționează împotriva altor tipuri de degradări.

În prima categorie sînt incluse substanțele chimice care inhibă dezvoltarea microorganismelor, fără ca să le distrugă însă în mod obligatoriu (conform definiției restrînse a **c.** alimentari). **C.** pentru degradările chimice sînt în special agenți antioxidanți pentru grăsimi, uleiuri, vitamine, stabilizatori de culoare, agenți de neutralizare. Grupul de **c.** pentru degradările fizice este destul de larg și variat și cuprinde compuși pentru menținerea consistenței ori a spumei sau pentru împiedicarea sedimentării, a proceselor de cristalizare, a uscării, adsorbției de apă sau a înmuierii.

În fine, în ultima categorie ar putea fi incluși compușii antigerminativi sau care acționează împotriva încolțirii ori veștejirii unor produse vegetale alimentare. Procedeul de a folosi substanțe chimice pentru conservarea alimentelor este vechi și bine cunoscut. Trebuie făcută însă o diferențiere netă între condimente sau așa-numiții „**c.** de bucătărie" și **c.** chimici, deși mai mult în sens legal decît chimic. Se poate defini drept **c.** chimic alimentar „orice substanță capabilă de a inhiba, întîrzia sau opri procesul de fermentare, acidifiere sau alte descompuneri ale alimentelor sau de a masca orice manifestare a unor asemenea procese, dar nu cuprinde compuși ca: sarea (NaCl), salpetrul (KNO_3 sau $NaNO_3$), zaharurile, acidul acetic sau oțetul, alcoolul, condimentele, uleiurile esențiale". **C.** nu pot îmbunătăți calitatea materialelor inferioare sau a celor care au început să sufere degradări, nu pot să transforme un produs degradat într-unul de calitate superioară, deoarece produsele de degradare nu sînt eliminate prin adăugarea de **c.** Acțiunea de conservare poate să se exercite în două moduri: fie prin includerea **c.** în produs, cu care formează un amestec omogen, fie printr-o conservare superficială, prin care se împiedică pătrunderea microorganismelor în interiorul produsului sterilizat în prealabil. Factorii care pot influența în diverse moduri activitatea **c.** și de care trebuie ținut seama la alegerea unui anumit tip de compus sînt: *p*H-ul, potențialul redox al mediului, conținutul de apă al produsului, presiunea osmotică, capacitatea de adsorbție, temperatura, umiditatea atmosferică. Pe lîngă acești factori, mai trebuie ținut seama de solubilitatea sau compatibilitatea **c.** cu produsul la care este utilizat, iar, în cazul celor alimentari, de gust și de gradul de toxicitate pentru om. Natura și cantitatea **c.** alimentari (clasificați uneori drept aditivi alimentari) sînt stabilite cu multă strictețe de diverse norme naționale și internaționale. Utilizarea combinată a amestecurilor de **c.** poate îmbunătăți efectul dorit fie lărgind spectrul de activitate, fie prin efecte aditive, fie prin potențarea efectelor globale.

C. *organici*

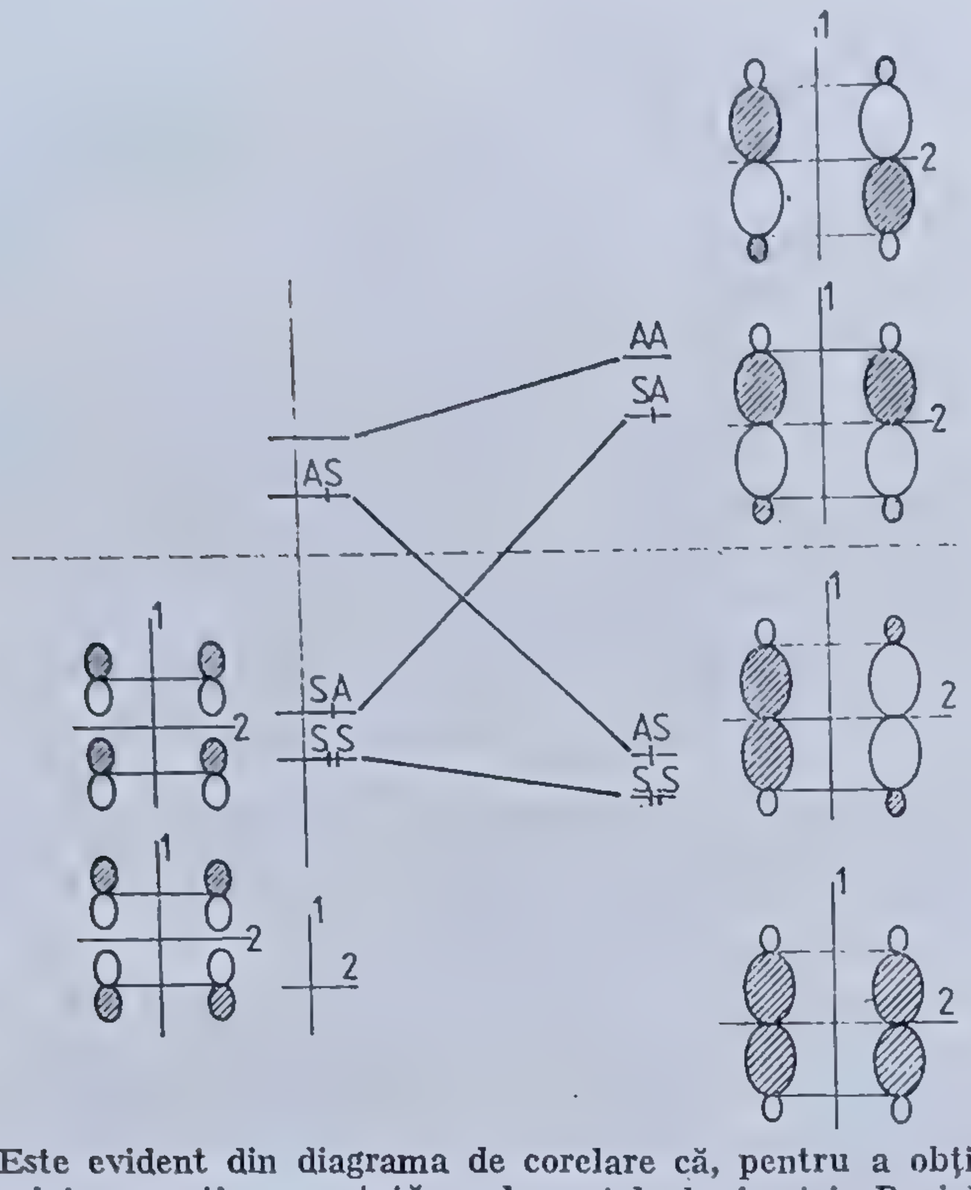
Majoritatea *acizilor carboxilici alifatici* cu 1—14 atomi de carbon sînt activi contra ciupercilor. *Acidul formic* prezintă efecte specifice de conservare împotriva dezvoltării anumitor tipuri de mucegaiuri, în special din făină și din produsele de panificație. *Acidul acetic*, deși nu este considerat drept **c.**, totuși în amestec echimolar cu acetatul de sodiu devine eficient contra ciupercilor. *Acidul propionic* este, ca și acidul formic, activ împotriva tuturor tipurilor de mucegaiuri; sarea lui de calciu este utilizată ca inhibitor pentru ciuperci; sarea lui de sodiu, sau de alte metale alcaline, este activă contra mucegaiurilor la pîine și produse de panificație și la brînzeturi ambalate. *Acidul butiric* și *acidul valerianic*, deși foarte eficienți contra mucegaiurilor, nu pot fi utilizați datorită mirosului lor caracteristic respingător. *Laurații* și *miristații de picoliniu* se utilizează drept **c.** pentru ouă. *Acidul sorbic* și derivații săi sînt cei mai utilizați **c.** alimentari, fără restricții asupra cantităților folosite. Ei au o acțiune fungistatică și fungicidă, inhibînd dezvoltarea diverselor tipuri de mucegaiuri; s-au observat chiar și efecte antibacteriene. Se utilizează și în produse cosmetice și farmaceutice. Acidul sorbic nu modifică mirosul sau gustul alimentelor și deoarece este foarte activ se utilizează în cantități mici față de alți **c.** Eficiența maximă se manifestă la $p\text{H} < 6$. Concentrația optimă este cuprinsă între 0,02 și 0,2 %. Acidul sorbic se mai utilizează în ambalajele pentru brînzeturi, deoarece inhibă creșterea ciupercilor, dar fără să interfere în acțiunea altor microorganisme. În soluțiile de saramură din murături, acidul sorbic controlează fermentația gazoasă și împiedică formarea spumei. Sărurile lui de sodiu, potasiu sau de calciu sînt la fel de active ca acidul liber. *Acidul benzoic* și sărurile sale de sodiu și amoniu sînt, alături de acidul sorbic, unii dintre cei mai utilizați agenți germicizi și bacteriostatici pentru alimente. Agentul efectiv este acidul liber, avînd și un efect antiseptic, pe cînd sărurile devin active doar la *p*H-uri acide. Acidul benzoic este mai activ contra drojdiilor decît a mucegaiurilor. Concentrația uzuală în care se utilizează este sub 0,1 %. Se folosește foarte mult mai ales la conservarea grăsimilor (a margarinei), a produselor de panificație etc. Introducerea unei catene laterale ca în *acidul γ-fenilbutiric* mărește acțiunea bacteriostatică. Acesta se utilizează drept **c.** pentru pește. *Acidul p-hidroxibenzoic* și esterii săi (etilic, propilic) sînt mai activi decît acidul benzoic, dar prezintă dezavantajul de a fi solubili doar în fază uleioasă și deci au efecte reduse asupra microorganismelor care se dezvoltă în faza apoasă. De asemenea, esterii au un anumit gust specific, care limitează foarte mult utilizarea lor în domeniul alimentar. Datorită solubilității lor în grăsimi și uleiuri, esterii *p*-hidroxibenzoici se utilizează mult în preparatele cosmetice. În schimb, acidul *o*-hidroxibenzoic (*acid salicilic*), deși un foarte bun dezinfectant și bacteriostatic, nu este utilizat decît în mică măsură drept **c.** al produselor nealimentare. Majoritatea normativelor internaționale interzic utilizarea acidului salicilic drept **c.** alimentar. Esterii *acidului vanilic* (acid 4-hidroxi-3-metoxibenzoic) se utilizează însă drept **c.** alimentari. *Acidul citric*, în amestec cu citratul de sodiu, se utilizează la conser-

varea sîngelui. Citratul de calciu este un bun c. pentru fructe şi roşii. Din grupul compuşilor hidroxilici, *alcoolul alilic* este cel mai bun c. la fabricarea sîngelui praf. *1,1,1-Tricloro-2-metil-2-propanolul* este utilizat drept c. pentru toate tipurile de soluţii injectabile (parenterale), în concentraţii de cca 0,5% — forma anhidră în soluţii uleioase, iar cea hidratată în soluţii apoase. *Etilenglicolul* şi *trietilenglicolul*, deşi foarte eficienţi, sînt inacceptabili în calitate de c. alimentari, datorită toxicităţii lor relativ mari. Trietilenglicolul se utilizează la alte produse cu aerosol. *Pentaclorofenolul* este foarte activ pentru conservarea lemnului contra ciupercilor şi insectelor, dar nu poate fi utilizat în apă sărată. *Creozotul* (amestec de creozoli) este cel mai vechi c. pentru lemn şi considerat şi în prezent drept cel mai bun compus pentru protejarea împotriva tuturor tipurilor de organisme care atacă lemnul. Creozotul se foloseşte ca atare sau în soluţii în fracţiuni petroliere grele sau uşoare. *Formaldehida* este un bun c. al făinii de peşte, avînd şi un efect deodorant. *Cloroformul* este c. pentru saramura de peşte, cu avantajul de a se evapora destul de rapid. *Etilenoxidul*, *propilenoxidul*, *bromura de metil*, deşi toxice, se utilizează (datorită volatilităţii lor) drept agenţi de sterilizare a containerelor pentru alimente. Condiţia impusă pentru utilizarea lor este ca ambalajele să fie permeabile la c. Compusul se introduce împreună cu un diluant (apă, alcool, propilenglicol), se îngheaţă la $-30\ldots-70$°C, iar cînd se revine la temperatura camerei, compusul se volatilizează, exercitîndu-şi efectul sterilizant. *Bifenilul* se utilizează la impregnarea hîrtiei de ambalare a citricelor. Dintre *derivaţii organomercurici*, oleatul sau acetatul de fenilmercur, 8-oxichinolinatul de fenilmercur, dodecenilsuccinatul de difenilmercur se utilizează la vopselele emulsionate pentru a împiedica procesele de putrefacţie ale proteinelor prezente în aceste vopsele. *Compuşii organostanici* se folosesc la conservarea materialelor celulozice. Bis(tributilstaniu) oxidul (în concentraţii de ppm) se adaugă la pulpa umedă de hîrtie pentru a inhiba dezvoltarea ciupercilor. Acest c. se înglobează şi în diverse vopsele utilizate în zone cu umiditate ridicată. Deşi compusul organostanic ca atare nu manifestă o toxicitate marcată pentru termite, totuşi acestea nu mai atacă materialele celulozice impregnate cu bis (trimetilstaniu) oxid. Efectul c. împotriva dezvoltării ciupercilor se manifestă şi la bumbac sau la mătasea umezite prin transpiraţie. La vaccinuri se pot adăuga aşa-numiţii „c.", care au efect împotriva contaminărilor diverse, dar care nu inhibă degradarea treptată a componentelor proteice ce provoacă pierderea în timp a antigenicităţii. Compuşii chimici utilizaţi în acest sens sînt *formaldehida*, *fenolul*, *tricrezolul*, *etilmercuritiosalicilatul de metil* sau *boratul de fenilmercur*. C. pentru textile sînt: *pentaclorofenolul*, *β-naftolul*, *salicilanilida*, *8-oxichinolinatul de cupru*, toate acestea avînd efecte contra mucegaiurilor şi bacteriilor. Un domeniu care implică utilizarea pe scară largă a c. este cel al vopselelor de ulei şi, firește, al picturilor şi lucrărilor de artă. Rolul c. este de a împiedica degradarea materialelor de natură proteinică şi de a inhiba dezvoltarea ciupercilor. Printre cei mai utilizaţi în acest scop sînt *timolul*, *clorotimolul*, *triclorofenatul de sodiu*. Un număr destul de mare de compuşi cu proprietăţi antioxidante sînt utilizaţi drept c. pentru preparatele alimentare şi cosmetice, cu scopul de a inhiba procesele de autoxidare a alcoolilor şi a acizilor graşi. Printre compuşii frecvent utilizaţi ca agenţi antioxidanţi sînt derivaţi ai *acidului galic*, *nordihidroguaiaretic*, *tiodipropionic*, *butilhidroxianisolul* sau produşi naturali ca *răşina de guaiac* sau *tocoferolul*. Acţiunea acestor compuşi antioxidanţi poate fi mărită prin adaosul unor compuşi cu efect sinergetic ca *lecitina*, *acidul citric*, *acidul fosforic* sau *polifosfaţii*. Efecte bactericide şi antioxidante s-au observat la o serie de produse odorante ca *timolvanilina* sau *α-ionona*. În cazul produselor cosmetice se recomandă aplicarea aşa-numitei conservări polivalente, care constă în utilizarea unui c. hidrofil şi a unui antioxidant liofil.

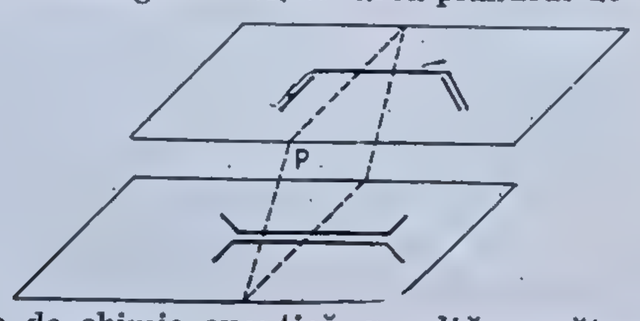
C. *anorganici*

Dioxidul de sulf şi *sulfiţii* sînt cei mai utilizaţi pentru conservarea fructelor şi zarzavaturilor înainte de deshidratare şi pentru sterilizarea mustului de struguri înainte de fermentaţie. Dioxidul de sulf este unul din cele mai vechi antiseptice alimentare. Dioxidul de sulf are un efect de întîrziere a acţiunii enzimelor. Este mai activ contra mucegaiurilor decît împotriva drojdiilor. În cazul unor perioade mai îndelungate de stocare, tratamentele cu dioxid de sulf trebuie repetate. Eficienţa sulfiţilor depinde de cantitatea de acid sulfuros liber. Glucoza este un activator al sulfiţilor. *Metaarsenitul de sodiu* este c. pentru peşte. *Boraxul* se utilizează la conservarea pielii, datorită reacţiei sale slab bazice. Boraxul măreşte net rezistenţa la putrefacţie. *Acidul boric* se foloseşte în compoziţia pastelor de dinţi. O serie de agenţi oxidanţi uzuali au proprietăţi conservante: *bromatul de potasiu*, *iodatul de potasiu*, *persulfaţii de amoniu* şi de *potasiu*, *peroxidul de calciu* şi alţi peroxizi care sînt probabil inhibitori oxidativi ai proteinazelor. Cantitatea de agent oxidant nu trebuie să depăşească 0,0075 g/100 g făină. *Peroxidul de hidrogen* este c. pentru lapte, lactate, murături, saramura de peşte, fiind stabil în timp în soluţii acide (în absenţa unor catalizatori). *Hipocloritul de sodiu* se utilizează la spălarea de mucegai a merelor şi a altor fructe.

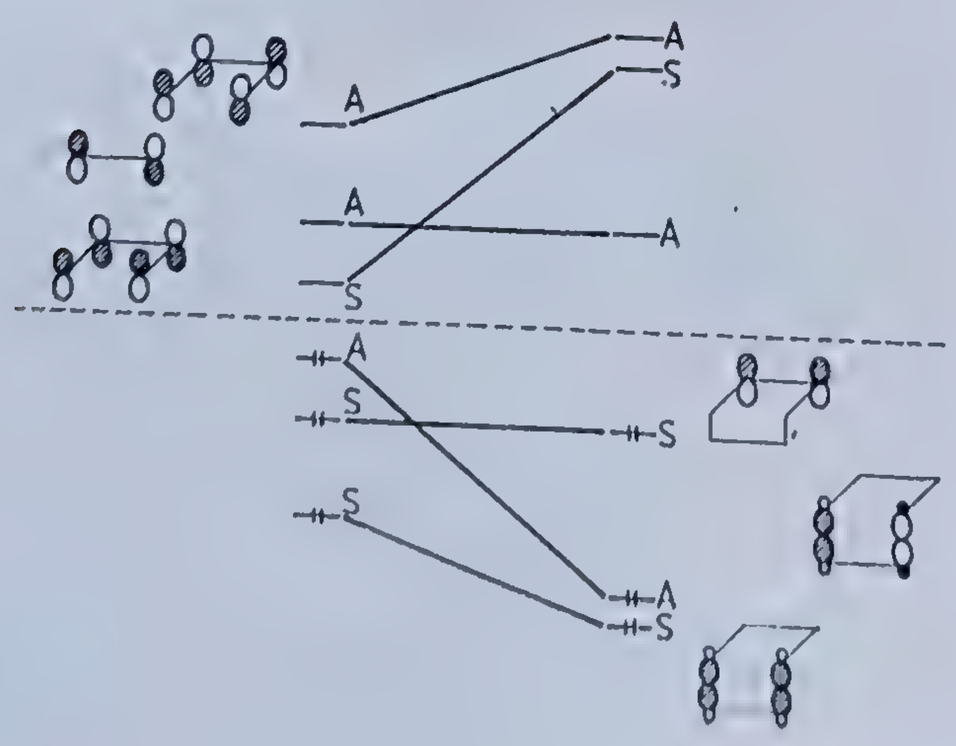
CONSERVAREA SIMETRIEI ORBITALILOR, principiu formulat pentru prima dată de către R. B. Woodward şi R. Hoffmann (1965), în conformitate cu care, în reacţiile pericielice se păstrează simetria orbitalilor moleculari ai reactanţilor şi ai produşilor. Reacţiile pericielice sînt reacţii în care modificările de ordinul întîi ale legăturilor chimice decurg concertat pe o traiectorie curbă închisă. Reacţiile în care se păstrează simetria orbitalilor decurg mai uşor decît reacţiile în care între simetria orbitalilor moleculari ai reactanţilor şi produşilor nu există congruenţă. Principiul **c. s. o.**, de la descoperire şi pînă în prezent, a fost testat pe un număr impresionant de reacţii chimice, fiind utilizat atît în sens interpretativ, cît şi predictiv. Reacţiile în care atît ruperea, cît şi formarea legăturilor au loc concertat, sînt stereospecifice, iar cursul steric al acestor reacţii se corelează cu condiţiile termice, fotochimice sau catalitice în care decurg reacţiile electrociclice. Conform principiului **c.s.o.**, reacţiile concertate se clasifică în reacţii permise de simetrie şi interzise de simetrie. Simetria se defineşte în funcţie de un element de simetrie (axă, plan etc.), care se conservă în tot decursul transformării de la reactanţi la produşi. Aceasta permite clasificarea orbitalilor moleculari ai reactanţilor şi ai produşilor în funcţie de acest element de simetrie în orbitali simetrici *S* şi orbitali antisimetrici *A*. Nivelele de aceeaşi simetrie din reactant şi produs se conectează, respectîndu-se regula mecanicii cuantice de nonintersecţie a nivelelor de aceeaşi simetrie. Dacă se consideră că ciclobutanul rezultă prin cicloadiţie la apropierea paralelă a două molecule de etilenă, sistemul trebuie să-şi conserve cele două plane de simetrie P_1 şi P_2 pe tot parcursul reacţiei. Orbitalii moleculari (de grup) ai celor două molecule de etilenă se clasifică în funcţie de cele două plane de simetrie în *SS*, *SA*, *AS* şi *AA*. Orbitalii moleculari σ, rezultaţi, se clasifică în ordinea crescătoare a energiei în *SS*, *AS*, *SA* şi *AA*. Fiind 4 electroni π implicaţi, nivelele care se corelează sînt *SS* şi *AS*:



Este evident din diagrama de corelare că, pentru a obține printr-o reacție concertată cu elementele de simetrie P_1 și P_2, din două molecule de etilenă, ciclobutan, trebuie ca reacția de cicloadiție să se efectueze în condiții fotochimice: din starea simplu excitată a reactanților cu orbitalii AS și SA semiocupați rezultă tot o stare simplu excitată a produsului. Dacă ar fi reacționat două molecule de etenă în starea fundamentală (orbitalii SS și SA dublu ocupați, orbitalii AS și AA vacanți) ar trebui să rezulte o stare dublu excitată a produsului (orbitalul SA este antiliant în produs), ceea ce este imposibil din punct de vedere energetic. Un alt exemplu de utilizare a diagramelor de corelare îl constituie sinteza dien, care se presupune că decurge cu conservarea planului de simetrie P:



Din calcule de chimie cuantică, rezultă următoarea schemă energetică a fiecărui nivel, corespunzîndu-i următoarele funcții de undă:



Deoarece toți orbitalii moleculari ocupați în starea fundamentală a reactanților se corelează cu orbitalii moleculari de stare fundamentală ai produsului, reacția de cicloadiție a butadienei cu etilenă este o reacție permisă de simetrie termic. **C.s.o.** se aplică la un număr mare de reacții din categoria reacțiilor de cicloadiție, electrociclice, sigmatropice, chelotropice. Principiul **c.s.o.** este în ultimă instanță convertibil în afirmația că o reacție chimică decurge cu atît mai ușor, cu cît în timpul transformării se păstrează cît mai mult legătura chimică. V. *Cicloadiții, Reacții electrociclice, Reacții sigmatropice, Celene.*

CONSTANTA INDIVIDUALĂ A GAZELOR, k (constanta lui Boltzmann), raportul dintre constanta universală a gazelor R și cifra lui Avogadro, N:

$$k = \frac{R}{N}$$

CONSTANTA LUI AVOGADRO, N_A, numărul de molecule conținut într-o moleculă gram de substanță, respectiv de atomi dintr-un atom gram de substanță. **C. lui A.** rezultă ca o consecință firească din legea lui Avogardo, conform căreia, volume egale din diferite gaze, aflate la aceeași temperatură și presiune, conțin același număr de molecule. Dacă se ține seama că, în teoria cinetică a stării gazoase, expresia presiunii datorată ciocnirilor moleculelor de gaz cu pereții unui recipient cubic cu latura l cm este dată de expresia:

$$P = \frac{Nm\overline{c^2}}{3l^3}$$ (N = numărul de molecule/cm³; m = masa unei molecule, $\overline{c^2}$ = viteza medie patratică a moleculelor)

și că energia cinetică medie a moleculelor unui gaz depinde de temperatură conform relației:

$$\frac{m\overline{c^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$$ (k = constanta lui Boltzmann),

rezultă că volume egale de diferite gaze avînd aceeași presiune la aceeași temperatură sînt formate din același număr de molecule. Această lege a avut o mare importanță pentru dezvoltarea chimiei fizice. Prima determinare experimentală a **c. lui A.** a fost făcută între 1908 și 1911 de J. Perrin în studiul prin ultramicroscopie a mișcării browniene a unor suspensii și emulsii, obținînd pentru N_A valori cuprinse între $5{,}5 \cdot 10^{23}$ și $8 \cdot 10^{23}$ molecule. O determinare foarte exactă a fost efectuată utilizînd relația:

$$N_A = \frac{\mathcal{F}}{e}$$ ($\mathcal{F}$ = constanta lui Faraday, e = sarcina electronului)

$\mathcal{F}$ și e fiind constante universale care se pot determina cu o mare precizie.
Valoarea admisă în prezent pentru **c. lui A.** este:

$$N_A = 6{,}022045(31) \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

numerele din paranteză reprezentînd deviația standard a ultimelor cifre (conform Buletinului CODATA 11, 1973).

CONSTANTA UNIVERSALĂ A GAZELOR, R, coeficientul de proporționalitate cu temperatura a produsului constant dintre presiunea și volumul unui mol de gaz perfect. Formularea **c.u.a g.** se bazează pe izoterma gazelor ideale exprimată prin legea lui Boyle-Mariotte (1660):

$$(PV)_T = \text{constant} \qquad (1)$$

și dependența volum-temperatură în condiții izobare, redată de legea Gay-Lussac (1808):

$$V = V_0(1 + \alpha t) \qquad (2)$$

în care $\alpha = 1/273{,}16$, iar V_0 = volumul la 1 atm și 273,16 K. Variațiile parțiale ale volumului cu parametrii temperatură și presiune conținute în cele două legi se reunesc în ecuația termică de stare a gazului ideal exprimată, pentru un mol, prin relația:

$$PV = RT \tag{3}$$

Dacă sistemul este caracterizat în starea de referință prin parametrii P_0 (1 atm), V_0 (22,41 l) și T_0 (273,16 K), și în urma unei transformări parametrii stării finale sînt P, V și T, un calcul bazat direct pe ecuațiile (1) și (2) conduce la:

$$PV = \frac{P_0V_0}{T_0}\,T \tag{4}$$

în care $\frac{P_0V_0}{T_0}$ reprezintă **c.u.a g.** Termenul dimensional al constantei universale a gazelor este $ML^2T^{-2}K^{-1}mol^{-1}$ (K este simbolul dimensional al temperaturii termodinamice). Tabelul 1 conține valori numerice ale **c.u.a g.** în cîteva unități de măsură uzuale, alături de unitățile internaționale (după Buletinul CODATA, *11*, 1973).

Tabelul 1

Valorile numerice ale constantei universale a gazelor, R

Unități	$erg \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$J(abs) \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$J(int) \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$cm^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$l \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Valori	$8{,}3144 \cdot 10^7$	8,3144	8,3128	1,98719	82,0567	0,0820567

CONSTANTA VISCOZITATE-DENSITATE, relație matematică între viscozitate și densitate, ce reprezintă o măsură a parafinicității; ea indică totodată și susceptibilitatea viscozității uleiurior la variațiile de temperatură. Valoarea sa trebuie să rămînă aceeași pentru fracțiile de ulei provenite din același țiței. Țițeiurile nu au însă toate o compoziție uniformă pe întreg domeniul de distilare. **C.v.-d.** se calculează pe baza relației stabilită inițial pentru viscozitatea Saybolt sau din viscozitatea cinematică, după formula:

$$\text{C.V.D.} = \frac{10d - 1{,}723 - 0{,}7 \cdot \lg \eta}{8{,}202 - 0{,}578 \cdot \lg \eta}$$

în care d este densitatea d_4^{20}, iar η — viscozitatea la 50°C, cSt. Poate fi calculată și în funcție de viscozitatea la 100°C; valoarea ei trebuie să fie aceeași, indiferent de temperatura la care viscozitatea a fost măsurată. De cele mai multe ori corelația este în limitele erorii experimentale. **C.v.-d.** este folosită, adesea, pentru urmărirea progresului operațiilor de rafinare și pentru înlocuirea indicelui de viscozitate, în special pentru uleiuri fluide sau parafinoase. Ea oferă posibilitatea de a calcula indicele de viscozitate cu o singură determinare a viscozității, dar eroarea poate fi mare. Valoarea constantei este practic egală pentru uleiuri de aceeași proveniență, indiferent de viscozitate. **C.v.-d.** este aditivă. În tabelul 1 este dată variația constantei, în funcție de indicele de viscozitate a uleiurilor provenite din țițeiuri (S.U.A.) cu parafinicitate descrescătoare. Uleiurile derivate din același țiței pot fi rafinate pentru aceeași **c.v.-d.**, dar pot avea indici de viscozitate diferiți, sau se rafinează pentru același indice de viscozitate, dar dețin **c.v.-d.** diferite.

Tabelul 1

Țițeiul	C.V.D.	Indicele de viscozitate
Pennsylvania	0,812	105
Mid-Continent	0,846	72
Gulf Coast	0,885	18
Gulf Coast extrem	0,935	-145

Bibl.: Nelson, W. L., *Petroleum Rafinery Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1958; Rădulescu, G. A., *Proprietățile țițeiurilor românești*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1974.

CONSTANTĂ DE ACIDITATE, constanta echilibrului cu transfer de protoni între un acid și baza lui conjugată în soluție. Astfel, în soluția unui acid HA în solventul S se stabilește echilibrul:

$$HA + S \rightleftharpoons A^- + HS^+ \tag{1}$$

Constanta acestui echilibru:

$$K_a = \frac{[A^-]\,[HS^+]}{[HA]} \tag{2}$$

reprezintă **c. de a.** care este dependentă atît de afinitatea bazei A^- față de proton, cît și de afinitatea solventului S față de proton. Valoarea **c. de a.** este dependentă, deci, atît de natura acidului HA, cît și de natura solventului S. În mod incorect, se considera în trecut echilibrul formal de disociere a unui acid:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \tag{3}$$

și constanta formală de aciditate

$$K = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]} \tag{4}$$

Deoarece în soluție nu pot exista protoni liberi, echilibrul (3) nu are semnificație fizică, iar constanta exprimată prin (4) este o *constantă absolută*, care nu poate fi măsurată. La dizolvarea acidului HA într-un solvent S, echilibrul (3) se produce numai dacă acest solvent este apt să fixeze protoni, deci numai dacă acesta are caracter bazic:

$$S + H^+ \rightleftharpoons HS^+ \tag{5}$$

cu constanta absolută:

$$K' = \frac{[S]\,[H^+]}{[HS^+]} \tag{6}$$

Echilibrele (3) și (5) nu se produc de-sine-stătător, ci numai simultan. Însumînd astfel echilibrele (3) și (5) se obține echilibrul global (1), iar **c. de a.** exprimată prin (2):

$$K_a = \frac{[A^-]\,[HS^+]}{[HA]} = \frac{K}{K'} \tag{7}$$

deci are un caracter relativ, valoarea sa indicînd tendința acidului HA de a ceda protoni solventului S.

Pentru soluțiile apoase, deoarece apa poate fixa protonul pe baza echilibrului :

$$HOH + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+, \tag{8}$$

echilibrul (1) devine :

$$HA + HOH \rightleftharpoons A^- + H_3O^+, \tag{9}$$

iar **c. de a.** se va exprima prin :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{K}{K'}, \tag{10}$$

în care K' este constanta absolută a echilibrului (8) :

$$K' = \frac{[HOH][H^+]}{[H_3O^+]} \tag{11}$$

Cuplul H_3O^+/HOH are rolul de cuplu de referință. Deoarece constantele absolute nu pot fi determinate, se adoptă convențional pentru constanta absolută a solventului (K') valoarea 1. Constantele relative de aciditate ale cuplurilor acid-bază într-un solvent dat, fiind deci raportate la același punct de reper, diferă între ele în funcție de natura acidului și deci de afinitatea bazei lui conjugate pentru proton. Constantele relative de aciditate indică astfel tăria acizilor într-un solvent dat și permit deci să se deducă starea de echilibru a reacțiilor cu transfer de protoni (reacții de neutralizare). O serie de solvenți utilizați în mod curent în practica de laborator și tehnologică au atît caracter bazic, cît și caracter acid. Apa, de exemplu, se comportă și ca acid, pe baza echilibrului :

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + HO^-, \tag{12}$$

cu constanta absolută :

$$K = \frac{[HO^-][H^+]}{[HOH]^2} \tag{13}$$

Se poate defini constanta relativă de aciditate a apei, însumînd echilibrul (12) cu echilibrul cuplului de referință (8), obținînd :

$$HOH + HOH \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+ \tag{14}$$

pentru care :

$$K_a = \frac{[HO^-][H_3O^+]}{[HOH]} = [HO^-][H_3O^+] = \frac{K}{K'} = K_w \tag{15}$$

Constanta relativă de aciditate a apei este deci identică cu *produsul ionic al apei* sau cu *constanta de autoprotoliză* a apei $K_w = 10^{-14}$(25°C). Echilibrul (12) care dă seama de caracterul acid al apei permite să se explice comportarea bazelor în soluție apoasă. Astfel, considerînd soluția apoasă a bazei A^- (baza conjugată a acidului HA) :

$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + HO^- \tag{16}$$

se definește constanta de bazicitate :

$$K_b = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]} \tag{17}$$

Din (10) și (17) rezultă pentru un cuplu acid-bază conjugată HA/A^- corelația dintre K_a și K_b :

$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}} \tag{18}$$

Relația (18) permite să se tragă o serie de concluzii importante pentru înțelegerea comportării în soluție apoasă a acizilor și bazelor :

a) în soluție apoasă nu pot exista decît acizi și baze ale căror constante K_a și respectiv K_b au valori cuprinse între 1 și 10^{-14} ;

b) cu cît un acid este mai tare (K_a mai mare), cu atît baza lui conjugată este mai slabă (K_b mai mică) ;

c) pentru soluțiile apoase, cel mai slab acid este însăși molecula de apă HOH și cel mai tare acid este ionul H_3O^+ (acidul conjugat al apei cînd apa joacă rol de bază) ;

d) pentru soluțiile apoase, cea mai slabă bază este însăși molecula de apă HOH și cea mai tare bază este ionul HO^- (baza conjugată a apei cînd apa joacă rol de acid) ;

e) tăria celor doi parteneri dintr-un cuplu acid-bază conjugată poate fi definită deopotrivă de **c. de a.** sau de constanta de bazicitate, preferîndu-se folosirea **c. de a.**

În tabelul 1 sînt date valorile **c. de a.** în soluție apoasă, pentru o serie de cupluri acid-bază conjugată, în ordinea crescătoare a valorilor **c. de a.**

Tabelul 1

Valorile constantelor de aciditate K_a pentru o serie de cupluri acid-bază conjugată (la 25°C)

Acidul	Baza conjugată	K_a	$pK_a = -\lg K_a$
HOH	HO^-	10^{-14}	14
HS^-	S^{2-}	10^{-13}	13
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$10^{-10,2}$	10,2
NH_4^+	NH_3	$10^{-9,2}$	9,2
HCN	CN^-	$10^{-9,1}$	9,1
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$10^{-7,2}$	7,2
H_2S	HS^-	$10^{-7,1}$	7,1
CH_3COOH	CH_3COO^-	$10^{-4,8}$	4,8
C_6H_5-COOH	$C_6H_5-COO^-$	$10^{-4,2}$	4,2
HCOOH	$HCOO^-$	$10^{-3,7}$	3,7
HF	F^-	$10^{-3,2}$	3,2
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$10^{-2,2}$	2,2
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$10^{-1,9}$	1,9
H_3O^+	HOH	1	0

Cu ajutorul **c. de a.** se poate aprecia măsura în care un acid reacționează cu o bază și invers. Astfel, un acid dintr-un cuplu ($Acid_1$) poate reacționa cu o bază din alt cuplu ($Bază_2$), pe seama echilibrelor :

$$\begin{aligned} Acid_1 + HOH &\rightleftharpoons Bază_1 + H_3O^+ \qquad (K_{a_1}) \\ Bază_2 + H_3O^+ &\rightleftharpoons Acid_2 + HOH \qquad (K_{a_2}) \\ \hline Acid_1 + Bază_2 &\rightleftharpoons Bază_1 + Acid_2 \qquad (K) \end{aligned} \tag{19}$$

Constanta echilibrului global (echilibrul de neutralizare) :

$$K = \frac{[Bază_1][Acid_2]}{[Acid_1][Bază_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}, \tag{20}$$

reprezintă raportul constantelor relative de aciditate ale celor două cupluri din care fac parte $Acidul_1$ și $Baza_2$ și deci este direct accesibilă dacă se cunosc cele două constante. Cu cît constanta globală K este mai mare, cu atît echilibrul (19) se deplasează spre dreapta. Astfel HF reacționează în mai mare măsură cu NH_3 $\left(K = \frac{10^{-3,2}}{10^{-9,2}} = 10^7\right)$ decît cu CH_3COO^- $\left(K = \frac{10^{-3,2}}{10^{-4,8}} = 10^{1,6}\right)$. Dacă este necesară neutralizarea

unui acid într-o proporție anumită, relația (20) permite alegerea bazei potrivite care poate realiza această neutralizare. Astfel, dacă este necesară neutralizarea unui $Acid_1$ în proporție de 99,9%, se folosește o $Bază_2$ care să satisfacă condiția dedusă din (20):

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(99,9)(99,9)}{(0,1)(0,1)} = 10^6 \qquad (21)$$

sau

$$(pK_{a_2} - pK_{a_1}) = 6 \qquad (22)$$

Generalizînd, din relația (20) se poate deduce expresia gradului de neutralizare a unui $Acid_1$ cu o $Bază_2$:

$$\left(\frac{[Acid_1]}{[Bază_1]}\right) = 10^{\frac{pK_{a2} - pK_{a3}}{2}} \qquad (23)$$

Forma logaritmică a expresiei **c. de a.**, explicitată în raport cu *p*H-ul:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}, \qquad (24)$$

poartă denumirea de *relația lui Henderson* și stă la baza deducerii relațiilor de calcul ale *p*H-ului pentru soluțiile de acizi, baze, săruri, amfoliți etc., dacă se cunosc **c. de a.** Valorile **c. de a.** sînt tabelate în lucrări de specialitate. V. *Constantă de bazicitate, Constantă de autoprotoliză, Constantă de hidroliză, Aciditate* și *bazicitate, pH.*

Bibl.: Sillen, L. G., Martell, A. E., *Stability Constants*, London Chemical Society, Special Publication No. 17, Burlington House, London, 1964; Perrin, D. D., *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, Butterworths, London, 1965; Sillen, L. G., Martell, A. E., *Stability Constants*, London Chemical Society, Special Publication No. 25, Burlington House, London, 1971; Popa, Gr., Paralescu I., *Chimie analitică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977; Charlot, G., *Cours de Chimie Analytique Générale*, Masson, Paris, 1978; Luca, C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

CONSTANTĂ DE AUTOIONIZARE, constanta de echilibru a reacțiilor de dismutație a speciilor chimice cu caracter amfolit (donoare și acceptoare de electroni, de protoni sau de ligand). Un amfolit redox poate participa la echilibrul:

$$2M^{n+} \rightleftarrows M^{(n-1)+} + M^{(n+1)+} \qquad (1)$$

cu c. de a.:

$$K = \frac{[M^{(n-1)+}][M^{(n+1)+}]}{[M^{n+}]^2} \qquad (2)$$

În anumite cazuri, una din speciile implicate în echilibrul (1) poate fi în stare solidă, ca de exemplu:

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg + Hg^{2+}$$

$$2\,Cu^{+} \rightleftarrows Cu + Cu^{2+}$$

c. de a. devenind:

$$K = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2^{2+}]} \qquad (3)$$

Datorită echilibrului de tip (1) potențialul redox al sistemului se poate calcula cu relația:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0}{2}$$

în care ε_1^0 și ε_2^0 sînt potențialele standard ale cuplurilor $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ și $M^{(n+1)}/M^{n+}$. Amfoliții acid-bază pot participa, la rîndul lor, la echilibrul:

$$2HA \rightleftarrows A^- + H_2A^+ \qquad (5)$$

sau

$$2\,HA^- \rightleftarrows A^{2-} + H_2A \qquad (6)$$

cu c. de a. (autoprotoliză):

$$K = \frac{[A^-]\,[H_2A^+]}{[HA]^2} \text{ sau } K = \frac{[A^{2-}]\,[H_2A]}{[HA^-]^2} \qquad (7)$$

Datorită echilibrului de tip (5) sau (6), *p*H-ul soluțiilor de amfoliți acid-bază se poate calcula cu relația:

$$pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} \qquad (8)$$

în care K_{a1} și K_{a2} sînt constantele de aciditate ale cuplurilor HA/A^- și H_2A^+/HA sau HA^-/A^{2-} și H_2A/HA^-. În mod asemănător se comportă și amfoliții complecși (donori și acceptori de ligand). Astfel, în soluția complexului BA_n, se poate stabili echilibrul de dismutație:

$$2BA_n \rightleftarrows BA_{n-1} + BA_{n+1} \qquad (9)$$

cu c. de a.:

$$K = \frac{[BA_{n-1}][BA_{n+1}]}{[BA_n]^{2-}} \qquad (10)$$

(sarcina celor trei specii din echilibrul (9) depinde de sarcina grupării centrale B^{z+} și a ligandului $A^{z'-}$). Apa și o parte din solvenții utilizați în mod curent au proprietăți de amfolit și participă la echilibre de dismutație (autoionizare). Astfel, apa ca amfolit acid-bază participă la echilibrul:

$$2HOH \rightleftarrows HO^- + H_3O^+ \qquad (11)$$

cu constanta de echilibru:

$$K_w = [HO^-][H_3O^+] = 10^{-14} \text{ (la 25°C)} \qquad (12)$$

denumită și *constantă de autoprotoliză, constantă de dismutație* sau *produs ionic.* Asemănător se comportă alcoolii:

$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3O^- + CH_3OH_2^+ \qquad (13)$$

cu

$$K_{CH_3OH} = [CH_3O^-][CH_3OH_2^+] = 10^{-18} \text{ (la 20°C)} \qquad (14)$$

Constantele de autoprotoliză delimitează scara de *p*H în diferiți solvenți amfiprotici și au consecințe importante asupra comportării acizilor și bazelor în astfel de solvenți (v. *Constantă de autoprotoliză, Aciditate și bazicitate*)
Comportarea speciilor amfiprotice este, de fapt, un caz particular al comportării speciilor amfionice. De exemplu, în dioxidul de sulf lichid se stabilește echilibrul:

$$2SO_2 \rightleftarrows SO_3^{2-} + SO^{2+} \qquad (15)$$

cu c. de a.:

$$K_{SO_2} = \frac{[SO_3^{2-}]\,[SO^{2+}]}{[SO_2]^2}$$

V. *Aciditate și bazicitate, Constantă de autoprotoliză.*

(4) *Bibl.*: Kolthoff, I. M., Elving, P. J., *Treatise on Analytical Chemistry*, vol. 1, partea I, John Wiley, New York, 1978.

CONSTANTĂ DE AUTOPROTOLIZĂ, constantă de echilibru a unei reacții de dismutație acid-bază. Speciile chimice care au însușirea de a se comporta atît ca donoare, cît și ca acceptoare de protoni sînt implicate într-un echilibru de forma :

$$HS + HS \rightleftharpoons H_2S^+ + S^- \qquad (1)$$

Astfel de specii sînt denumite amfoliți acid-bază. Apa, de exemplu, fiind un amfolit acid-bază, este implicată într-un echilibru de tip (1) :

$$HOH + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \qquad (2)$$

Acest echilibru considerat către dreapta este un *echilibru de autoprotoliză* sau de *dismutație acid-bază*, în sensul că fiecare moleculă de apă se transformă în conjugatul său. Molecula de apă cu rol de bază se transformă în acidul său conjugat H_3O^+, iar molecula cu rol de acid se transformă în baza sa conjugată HO^-. Echilibrul (2) considerat către stînga este un *echilibru de amfoliză* sau *de amfoterizare* (de formare a amfolitului).
Constanta echilibrului (2) :

$$K_w = [H_3O^+]\,[HO^-] \qquad (3)$$

poartă denumirea de **c. de a.** sau *constantă de dismutație acid-bază* a apei, sau *produs ionic al apei*. Constanta K_w mai are și semnificația de constantă de aciditate a apei cînd apa are rol de acid, raportată la cuplul de referință H_3O^+/HOH (v. *Autoprotoliză*). Constanta K_w este dependentă de temperatură. În tabelul 1 se dau valorile acestei constante la temperaturi cuprinse între 5 și 60°C. Valoarea **c. de a.** delimitează scara de *p*H a soluțiilor apoase, care are ca limite valorile 0 și 14. De asemenea, valoarea acestei constante delimitează scara de valori a constantelor de aciditate și a constantelor de bazicitate în soluție apoasă care nu pot lua valori decît între 1 și 10^{-14} (v. *Constantă de aciditate, Constantă de bazicitate*). Asemănător apei se comportă și alți solvenți, ca de exemplu : alcoolul metilic, acidul acetic anhidru, amoniacul lichid etc. :

$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Tabelul 1

Constanta de autoprotoliză a apei între 5 și 60°C

Temperatura °C	$K_w \cdot 10^{14}$	lg K_w	Temperatura °C	$K_w \cdot 10^{14}$	lg K_w
5	0,1846	14,734	35	2,089	13,680
10	0,2920	14,537	40	2,919	13,535
15	0,4505	14,346	45	4,018	13,396
20	0,6809	14,167	50	5,474	13,262
25	1,008	13,996	55	7,297	13,137
30	1,469	13,833	60	9,614	13,017

Solvenții de acest tip sînt denumiți *solvenți amfiprotici*. Valoarea constantei lor de autoprotoliză delimitează de asemenea scara de *p*H și scara de valori a constantelor de aciditate și de bazicitate în soluțiile acestora. Astfel pentru soluțiile de acizi și baze în alcooli scara de *p*H este cuprinsă între 0 și 16 (în alcool metilic) ; 0 și 18,6 (în alcool etilic) ; 0 și 20,5 (în alcool izopropilic). Solvenții amfiprotici sînt un caz particular al *solvenților amfionici*. Astfel, dioxidul de sulf lichid este un amfolit donor-acceptor al ionilor O^{2-}, fiind implicat în echilibrul :

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO_3^{2-} + SO^{2+}$$

cu *constanta de autoionizare:*

$$K_{SO_2} = [SO_3^{2-}]\,[SO^{2+}]$$

V. *Aciditate și bazicitate, Constantă de aciditate, Constantă de bazicitate, Autoprotoliză, Constantă de autoionizare, Constantă de dismutație.*

Bibl. : Bates, R. G., *Determination of pH*, John Wiley, New-York, 1964 ; Luca, C., *pH-ul și aplicațiile lui*, Ed. Tehnică, București, 1973 ; Charlot, G., *Cours de Chimie Analytique Générale*, Masson, Paris, 1978.

CONSTANTĂ DE BAZICITATE, constanta echilibrului cu transfer de protoni între o bază și acidul său conjugat, în soluție. Astfel, în soluția unei baze B în solventul HS se stabilește echilibrul :

$$B + HS \rightleftarrows HB^+ + S^- \qquad (1)$$

Constanta acestui echilibru :

$$K_b = \frac{[HB^+][S^-]}{[B]} \qquad (2)$$

reprezintă **c. de b.** care este dependentă de afinitatea bazei și a solventului HS pentru proton. Pentru soluțiile apoase, deoarece apa poate ceda protonul pe baza echilibrului :

$$HOH \rightleftarrows H^+ + HO^- \qquad (3)$$

echilibrul (1) devine :

$$B + HOH \rightleftarrows HB^+ + HO^-, \qquad (4)$$

iar **c. de b.** se va exprima prin :

$$K_b = \frac{[HB^+]\,[HO^-]}{[B]} \qquad (5)$$

Valoarea **c. de b.** este dependentă deci atît de natura bazei B, cît și de natura solventului. **C. de b.**, la fel ca și constantele de aciditate, sînt constante relative, raportate la un cuplu de referință propriu solventului (v. *Constantă de aciditate*). *Caracterul bazic* al soluțiilor apoase de bază este datorat deci formării ionului HO^-, pe baza echilibrului (4), acest ion provenind de la molecula de apă (v. *Aciditate și bazicitate*). Pot avea caracter bazic numeroase specii chimice, ioni sau molecule care pot fixa protonul. Unei baze îi corespunde totdeauna un acid conjugat. În echilibrul (1) sau (4), ionul HB^+ este acidul conjugat al bazei B. De asemenea în echilibrul :

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^-, \qquad (6)$$

HA este acidul conjugat al bazei A^-, cele două specii formînd un cuplu acid-bază. Evident, dacă se consideră soluția acidului HA, cu echilibrul

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (7)$$

și constanta de aciditate :

$$K_a = \frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} \qquad (8)$$

se poate observa că pentru un cuplu acid-bază :

$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w \backsimeq 10^{-14}} \qquad (9)$$

Relația (9) permite să se tragă o serie de concluzii importante pentru înțelegerea comportării în soluție apoasă a bazelor și a acizilor (v. *Constanta de aciditate*). **C. de b.** permite să se aprecieze direct tăria unei baze, deci capacitatea sa de a reacționa cu apa cu formarea ionului HO^-, conform echilibrului (4) sau (6). Relația (9) arată însă că este posibil ca tăria unei baze să se poată aprecia tot atît de bine din valoarea constantei de aciditate. Din această cauză, în prezent, există tendința să se tabeleze constantele de aciditate și cu **c. de b.** ale cuplurilor acid-bază conjugată. V. *Constantă de aciditate, Constantă de autoprotoliză, Aciditate și bazicitate, pH*.

Bibl. : Sillen, L. G., Martell, A. E., *Stability Constants*, London Chemical Society, Special Publication No. 17, Burlington House, London, 1964 ; Perrin, D. D., *Dissociation constants of organic bases in aqueous solution*, Butterworths, London, 1965 ; Popa, Gr., Paralescu, I., *Chimia analitică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977 ; Charlot, G., *Cours de Chimie Analytique Générale*, Masson, Paris, 1978 ; Kekedy, L., *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, București, 1982 ; Luca, C., Duca, Al., Crișan, I., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

CONSTANTĂ DE DISMUTAȚIE v. CONSTANTĂ DE AUTOIONIZARE

CONSTANTĂ DE EXTRACȚIE (*constantă de distribuție Nernst*), raportul activităților unui component repartizat între două faze. Dizolvarea neuniformă a unui corp în componenții unui sistem bifazic constituit din două lichide reprezintă fenomenul de distribuție sau repartiție a corpului între doi solvenți, guvernat de legea de distribuție Nernst : raportul concentrațiilor unui component repartizat între două faze este constant la o temperatură și presiune date. Demonstrația legii lui Nernst se poate fundamenta fie pe considerații pur termodinamice, fie pe construcții grafice. Considerînd un component C distribuit între doi solvenți nemiscibili între ei, reprezentați de fazele α și β, se stabilește următorul echilibru heterogen :

$$C^{\alpha} \rightleftarrows C^{\beta}$$

Potențialele chimice ale componentului C în cele două faze, considerate neideale, sînt :

$$\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\circ\alpha}(T, P) + RT \ln \gamma_c^{\alpha} x_c^{\alpha} \qquad (1)$$

$$\mu_c^{\beta} = \mu_c^{\circ\beta}(T, P) + RT \ln \gamma_c^{\beta} x_c^{\beta} \qquad (2)$$

În condițiile echilibrului dinamic :

$$d\mu/dn = \Delta\mu = \mu_c^{\beta} - \mu_c^{\alpha} \qquad (3)$$

Substituind ecuațiile (1) și (2) în (3) se obține :

$$\frac{\gamma_c^{\beta} \cdot x_c^{\beta}}{\gamma_c^{\alpha} \cdot x_c^{\alpha}} = \exp\left(-\frac{\mu_c^{\circ\beta} - \mu_c^{\circ\alpha}}{RT}\right) K_{(T,P)} \qquad (4)$$

Raportul activităților corpului C în fazele coexistente α și β este constant la echilibru. K se numește constanta de distribuție Nernst. În soluții perfecte și diluate ideale, constanta de distribuție se exprimă în funcție de fracțiile molare ale componentului C în solvenți dați :

$$K_{(T,P)}^{id} = \frac{x_c^{\beta}}{x_c^{\alpha}} \qquad (5)$$

La stabilirea legii lui Nernst pe cale grafică, se ia în considerare reprezentarea potențialelor chimice ale corpului C în cei doi solvenți, în funcție de $\ln x_c$ (figura 1).

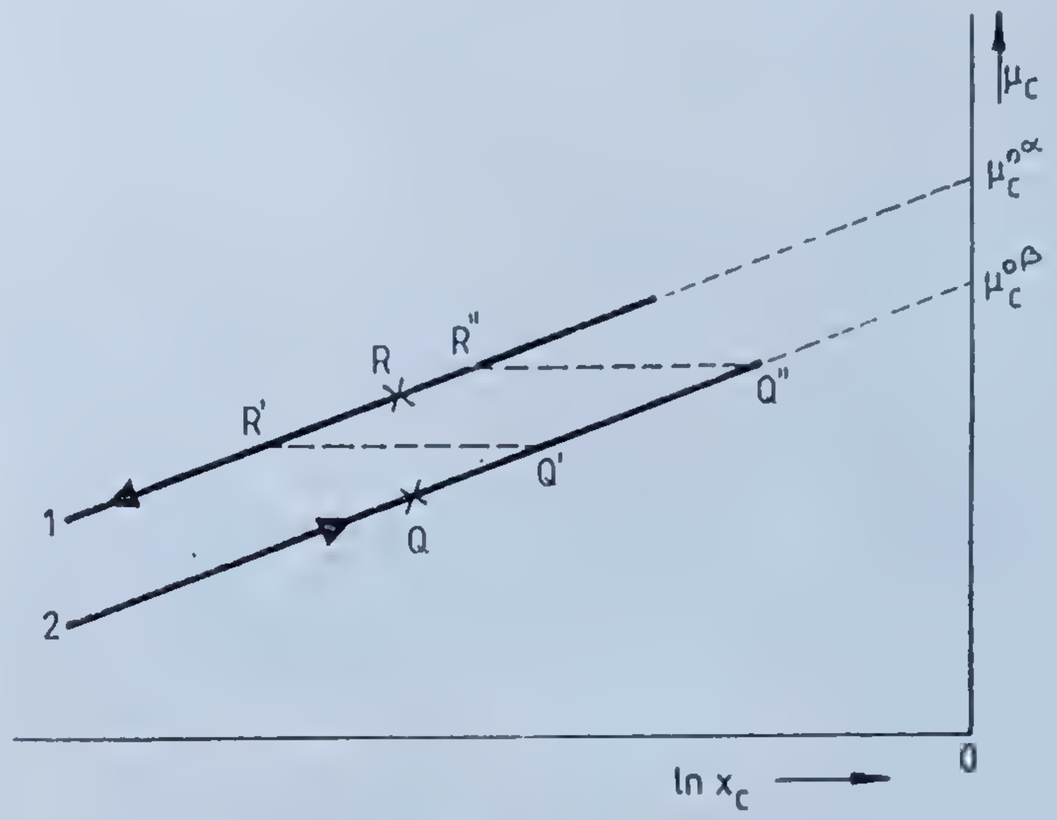


Fig. 1. Stabilirea echilibrului de distribuție a unui corp între doi solvenți.

Dreapta (1) redă dependența $\mu_c^{\alpha} = \mu_c^{\alpha}(\ln x_c^{\alpha})$, iar dreapta (2) dependența $\mu_c^{\beta} = \mu_c^{\beta}(\ln x_c^{\beta})$. Cele două drepte au aceeași pantă RT, datorită comportării ideale a soluțiilor, dar ele intersectează ordonata în puncte diferite, $\mu_c^{\circ\alpha}$ și $\mu_c^{\circ\beta}$. Perechile de soluții pentru care μ_c^{α} este egal cu μ_c^{β} sînt în echilibru, orice pereche de soluții, pentru care compozițiile corespund punctelor de intersecție ale unei paralele la abscisă cu dreptele oblice, se poate afla în echilibru (de exemplu, $R'Q'$, $R''Q''$ etc.). Dacă se consideră inițial soluțiile de C în α și de C în β, reprezentate de punctele R și Q, se constată grafic că ele nu sînt în echilibru. Deoarece potențialul $\mu_c^{\alpha} > \mu_c^{\beta}$, C va trece din faza α în faza β, concentrația se va micșora în faza α, iar în β va crește pînă la atingerea punctelor R' și Q'. Din reprezentare rezultă :

$$R'Q' = \ln x_c^{\beta} - \ln x_c^{\alpha} \qquad (6)$$

$$PQ' = \mu_c^{\circ\alpha} - \mu_c^{\circ\beta} \qquad (7)$$

Cele două drepte sînt paralele și au aceeași pantă :

$$\frac{PQ'}{R'Q'} = RT \qquad (8)$$

Substituind ecuațiile (6) și (7) în (8) se obține :

$$\mu_c^{\circ\alpha} - \mu_c^{\circ\beta} = RT \ln \frac{x_c^{\beta}}{x_c^{\alpha}} = \text{const.} \qquad (9)$$

sau

$$\ln K = \frac{\mu_c^{\circ\beta} - \mu_c^{\circ\alpha}}{RT} \qquad (10)$$

Se regăsește astfel legea de distribuție Nernst. Dacă intervin asocieri sau disocieri ale moleculelor în soluții, formularea constantelor de distribuție reflectă aceste fenomene. De exemplu, dacă componentul C este dimerizat în solventul α, iar în faza β se menține ca monomer, constanta de distribuție se exprimă în funcție de fracțiile molare ale componentului C, în cele două faze. În faza β se stabilește echilibrul de dimerizare :

$$2C^{\beta} \rightleftarrows C_2^{\beta}$$

Constanta de dimerizare este :

$$K_x = \frac{x_{c_2}^{\beta}}{(x_c^{\beta})^2} \tag{11}$$

de unde :

$$x_c^{\beta} = \left(\frac{x_{c_2}^{\beta}}{K_x}\right)^{1/2} \tag{12}$$

Ecuația (12) se substituie în ecuația (5) și se obține constanta de distribuție la dimerizarea componentului C în faza β :

$$K^{\mathrm{id}} = \frac{(x_{c_2}^{\beta})^{1/2}}{K_x^{1/2} x_c^{\alpha}} \tag{13}$$

Prin raționamente analoage se pot stabili expresii ale constantelor de distribuție pentru orice fel de asociere sau disociere moleculară. Fenomenul de distribuție își găsește aplicații largi și deosebit de importante la procedeele de separare prin extracție cu solvenți și prin absorbție. Valoarea constantei de distribuție Nernst este influențată de modificarea temperaturii și presiunii :

$$\mathrm{d}\ln K = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\mu_c^{\circ\beta} - \mu_c^{\circ\alpha}}{RT}\right)\mathrm{d}T + \frac{\partial}{\partial P}\left(-\frac{\mu_c^{\circ\beta} - \mu_c^{\circ\alpha}}{RT}\right)\mathrm{d}P \tag{14}$$

sau

$$\mathrm{d}\ln K = \frac{\bar{H}_c^{\circ\beta} - \bar{H}_c^{\circ\alpha}}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \frac{\bar{V}_c^{\circ\beta} - \bar{V}_c^{\circ\alpha}}{RT}\,\mathrm{d}T \tag{15}$$

unde $\bar{H}_c^{\circ\beta} - \bar{H}_c^{\circ\alpha} = \Delta H$ este căldura molară de transfer a componentului din faza α în faza β, iar $\bar{V}_c^{\circ\beta} - \bar{V}_c^{\circ\alpha} = \Delta V$ este variația stoechiometrică de volum în același proces de transfer. Astfel ecuația (15) se transcrie prescurtat :

$$\mathrm{d}\ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \frac{\Delta V}{RT}\,\mathrm{d}P \tag{16}$$

Această ecuație se poate particulariza pentru orice schimbare de fază. Integrînd ecuația (16) se obține :

$$\ln K = \ln K^{\circ} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H}{RT^2}\,\mathrm{d}T - \int_{P_0}^{P} \frac{\Delta V}{RT}\,\mathrm{d}P$$

CONSTANTĂ DE HIDROLIZĂ, denumire mai veche a constantei de aciditate sau a constantei de bazicitate în cazul particular al unui ion cu caracter acid, respectiv al unui ion cu caracter bazic, în soluție apoasă. Astfel, ionul de amoniu (cu caracter acid) în soluție apoasă, pe baza unei reacții cu transfer de protoni cu molecule de apă, este în echilibru cu molecula de amoniac :

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \tag{1}$$

Constanta acestui echilibru, denumită formal **c. de h** :

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = K_a \tag{2}$$

(în care K_w reprezintă produsul ionic al apei, $[H_3O^+][HO^-] = K_w$, iar K_b — constanta de bazicitate a amoniacului) reprezintă de fapt constanta de aciditate (K_a) a ionului NH_4^+. De asemenea, ionul CH_3COO^- (cu caracter bazic), în soluție apoasă, pe baza unei reacții cu transfer de protoni cu molecula de apă, este în echilibru cu molecula de acid acetic :

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + HO^- \tag{3}$$

Constanta acestui echilibru, denumită, de asemenea, formal **c. de h.** :

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][HO^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b \tag{4}$$

(în care K_a reprezintă constanta de aciditate a acidului acetic) reprezintă de fapt constanta de bazicitate K_b a ionului CH_3COO^-. Deoarece numai ionii care au caracter acid sau bazic reacționează cu apa pe baza unor echilibre cu transfer de protoni, noțiunile de *hidroliză* și implicit **c. de h.** pot fi excluse din calculul concentrațiilor de echilibru. Caracterul acid al unora dintre ionii metalelor se explică prin faptul că acești ioni fiind hidratați în soluție apoasă pot participa la echilibrul :

$$M(HOH)_m^{n+} + HOH \rightleftarrows M(OH)(HOH)_{m-1}^{(n-1)+} + H_3O^+ \tag{5}$$

care se scria în mod formal sub forma incompletă :

$$M^{n+} + HOH \rightleftarrows M(OH)^{(n-1)+} + H^+. \tag{6}$$

Deoarece ionii hidrolizabili (cu caracter acid sau cu caracter bazic) ajung în soluție prin intermediul unei sări care îi conține, se vorbește adesea, de asemenea în mod formal, de hidroliza sărurilor și de *gradul de hidroliză* (h) al sărurilor. Înțelegînd prin gradul de hidroliză, fracțiunea din cantitatea totală de sare prezentă în soluție care suferă hidroliza, constanta de hidroliză poate fi exprimată prin :

$$K_h = \frac{h^2 \cdot C}{1 - h} \tag{7}$$

Această relație a fost folosită în trecut pentru calculul *p*H-ului soluțiilor de săruri. În prezent, ținînd seama de relațiile (2) și (4), calculul *p*H-ului soluțiilor de săruri se face apelînd exclusiv la constanta de aciditate K_a (v. *Aciditate și bazicitate, Constantă de aciditate, p*H). O serie de compuși organici dau reacții de hidroliză. Astfel, esterii încălziți în prezența apei și sub influența catalitică a acizilor sau a bazelor se descompun în acidul și alcoolul corespunzător :

$$R - COOR' + HOH \overset{H^+}{\rightleftarrows} R - COOH + R' - OH \tag{8}$$

În prezența bazelor, hidroliza esterilor decurge ireversibil, și de obicei cu viteze mai mari. Și alte clase de compuși organici prezintă reacția de hidroliză. Mecanismul reacțiilor de hidroliză ale compușilor organici este mult mai complex decît mecanismul hidrolizei acizilor, bazelor și sărurilor minerale (v. *Reacția de hidroliză*).

V. *Constantă de aciditate, Constantă de bazicitate, Constantă de autoprotoliză, Aciditate și bazicitate.*

Bibl. : Nenițescu, C. D., *Chimie generală*, Ed. Tehnică, București, 1963 ; Popa, Gr., Paralescu, I., *Chimie analitică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977 ; Charlot, G., *Cours de Chimie Analytique Générale*, Masson, Paris, 1978 ; Kékedy, L., *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982.

CONSTANTĂ DE IONIZARE v. **DISOCIERE IONICĂ**

CONSTANTĂ DE REPARTIȚIE, constanta echilibrului de repartiție a unei specii chimice între două faze în contact care constituie un sistem heterogen. Astfel, de exemplu, dacă cele două faze ale sistemului sînt lichide nemiscibile (sistem lichid-lichid) și o specie chimică (A) prezentă în sistem se repartizează între aceste două faze pe seama echilibrului :

$$(A)_W \rightleftarrows (A)_S, \tag{1}$$

în care W și S simbolizează faza apoasă și respectiv un solvent nemiscibil cu apa, se definește **c. de r.** R_A prin :

$$R_A = \frac{[A]_S}{[A]_W} \qquad (2)$$

C. de r. mai este denumită și *coeficient de repartiție*. Dacă solubilitatea speciei A în cei doi solvenți ai sistemului este mică, iar în sistem specia A se află și în fază solidă (ambele faze sînt saturate), **c. de r.** poate fi corelată cu solubilitatea *S* în cei doi solvenți :

$$R_A = \frac{(S_A)_S}{(S_A)_W} \qquad (3)$$

Dacă sistemul heterogen este de tipul lichid-lichid, pe baza echilibrului (1) și în funcție de **c. de r.** *R* se poate realiza trecerea unei specii chimice dintr-o fază în alta a sistemului. Acesta este de fapt principiul elementar al *proceselor de extracție în sistem lichid-lichid*. Procesele de extracție lichid-lichid implică, de cele mai multe ori, echilibre mult mai complexe decît au fost considerate în cele de mai sus. Trebuie ținut seama, înainte de toate, de comportarea net diferită a sistemelor formate din soluții diluate, în comparație cu sistemele formate din soluții concentrate. Această diferență în comportare se datorește faptului că în fenomenele de repartiție, activitatea moleculelor solventului intervine în toate cazurile în care solventul participă la echilibru. Participarea solventului la procesul de repartiție are loc atît direct, cît și prin solvatarea speciilor implicate în proces. Pentru sistemele formate din soluții diluate, activitatea este practic constantă și egală cu unitatea și nu figurează în expresia **c. de r.**, așa cum s-a procedat în relația (2). Nu se poate proceda însă în acest fel în cazul sistemelor de soluții concentrate, cînd activitatea solvenților se schimbă o dată cu concentrația și cînd însăși proprietățile acestora sînt net schimbate (îndeosebi constanta lor dielectrică). Considerînd, de exemplu, că specia A din echilibrul (1) este solvatată în faza apoasă (hidratată), echilibrul (1) trebuie scris :

$$(A \cdot m\,HOH)_W \rightleftarrows (A)_S + (m\,HOH)_W \qquad (4)$$

constanta echilibrului (4) :

$$R'_A = \frac{[A]_S[HOH]_S^m}{[A \cdot m\,HOH]_W} \qquad (5)$$

explică cu ușurință faptul că introducînd în faza apoasă o sare inertă față de specia A, sare care concentrează această fază și deci micșorează activitatea apei, se obține o mărire a raportului $[A]_S/[A \cdot m\,HOH]_W$, deci a **c. de r.** R_A măsurată în lipsa sării inerte. În acest fel se comportă de exemplu iodul (I_2) la extracția în tetraclorura de carbon, nitratul de uranil ($UO_2(NO_3)_2$) la extracția sa în solvenți organici. În unele cazuri, dacă în locul solventului organic dintr-un sistem S—W se folosește un amestec de doi sau mai mulți solvenți miscibili, se constată valori diferite (în general mai mari) pentru **c. de r.** a unei specii chimice între cele două faze în comparație cu **c. de r.** în sistemele formate din fiecare solvent în parte și apă. Acest fenomen, numit *sinergism*, este datorat faptului că amestecul de solvenți poate avea o structură diferită de a fiecărui solvent în parte, procesele de solvatare și implicit de repartiție decurgînd deci în mod diferit. Echilibrele de repartiție sînt puternic deplasate dacă specia care se repartizează între cele două faze ale sistemului este implicată în una din faze în alte echilibre chimice (transfer de protoni, transfer de electroni, complexare etc.). În astfel de cazuri, procesul de repartiție și deci eficacitatea extracției nu mai poate fi stăpînit numai prin cunoașterea **c. de r.**, devenind necesară și cunoașterea coeficientului de distribuție, definit prin :

$$r_A = \frac{[A]_{\text{total în S}}}{[A]_{\text{total în W}}} =$$

$$= \frac{[A]_S}{[A]_W + [AB]_W + [AC]_W + \ldots + [AX]_W} \qquad (6)$$

în care B, C, ... X, reprezintă speciile chimice cu care A reacționează în faza apoasă. Coeficientul de distribuție r_A, denumit și *raport de distribuție*, variază în funcție de concentrația speciilor B, C, ... X și de stabilitatea compușilor AB, AC, ... AX (v. *Coeficient de distribuție*). În mod asemănător sistemelor lichid-lichid se pot defini **c. de r.** și pentru alte sisteme heterogene. Astfel, pentru sistemele solid-lichid, în care faza solidă este un schimbător de ioni, iar faza lichidă o soluție apoasă, se definește **c. de r.** a unei specii chimice A între schimbătorul de ioni și soluția apoasă, prin :

$$R_A = \frac{[A]_r}{[A]_W} \qquad (7)$$

în care r și W simbolizează rășina schimbătoare de ioni și respectiv soluția apoasă în contact cu rășina. V. și *Capacitate de schimb, Coeficient de distribuție, Constantă de extracție.*

Bibl. : Tremillon, B., *Les séparations par résines échangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1965 ; Irving, H. M. H., Freiser, H., West, T. S., *Compendium of Analytical Nomenclature* (*Definitive Rules*, 1977), Pergamon Press, Oxford, 1977 ; Charlot, G., *Cours de Chimie Analytique Générale*, Masson, Paris, 1978.

CONSTANTĂ DE STABILITATE, constanta echilibrului cu transfer de ligand (ion sau moleculă polară) de tipul general :

$$B + A(HOH)_m \rightleftarrows BA + m\,HOH, \qquad (1)$$

$$K_1 = \frac{[BA]}{[B][A(HOH)_m]} \qquad (2)$$

C. de s. K_1 are semnificația unei *constante de formare* a complexului BA. Echilibrul (1) reprezintă suma echilibrelor simple :

$$B + A \rightleftarrows BA \quad K'_1 = \frac{[BA]}{[B][A]} \qquad (3)$$

$$A(HOH)_m \rightleftarrows A + m\,HOH \quad K'_0 = \frac{[A(HOH)_m]}{[A][HOH]^m} = 1 \qquad (4)$$

în care K'_1 este *constanta absolută de stabilitate* a complexului BA, iar K'_0 este constanta absolută de stabilitate a complexului format de ligandul A cu moleculele solventului (HOH). Prin convenție, constanta absolută $K'_0 = 1$, și astfel, constanta $K_1 = \frac{K'_1}{K'_0}$ capătă caracter de constantă relativă de stabilitate raportată la cuplul de referință propriu ligandului; $A(HOH)_m/HOH$). Deși în scrierea curentă a echilibrelor cu formare de complecși și în expresiile **c. de s.** nu se figurează moleculele de apă (solvent) care iau parte la proces, existența complexului $A(HOH)_m$ nu poate fi ignorată. În mod contrar nu poate fi explicată influența solventului asupra stabilității în soluție a complecșilor. În echilibrele de tip (1) specia B este de obicei un cation metalic și este denumită *grupare*

centrală sau *ion central*, iar A este un anion sau moleculă polară, purtînd denumirea de *ligand*. În funcție de natura speciilor B și A se pot forma unul sau mai mulți complecși, conform echilibrelor succesive :

$$B + A \rightleftharpoons BA \qquad (K_1) \tag{5}$$

$$BA + A \rightleftharpoons BA_2 \qquad (K_2) \tag{6}$$

. . . . . .

. . . . . .

$$BA_{N-1} + A \rightleftharpoons BA_N \quad (K_N) \tag{7}$$

Constantele acestor echilibre succesive ($K_1, K_2 \ldots K_N$) sînt denumite *constante succesive de stabilitate* sau *constante succesive de formare*. Echilibrele (5) la (7) pot fi scrise și sub forma :

$$B + A \rightleftharpoons BA \qquad \beta_1 = \frac{[BA]}{[B]\,[A]} = K_1 \tag{5'}$$

$$B + 2A \rightleftharpoons BA_2 \qquad \beta_2 = \frac{[BA_2]}{[B]\,[A]^2} = K_1 \cdot K_2 \tag{6'}$$

. . . . . .

$$B + NA \rightleftharpoons BA_N \quad \beta_N = \frac{[BA_N]}{[B][A]^N} = \prod_{n=1}^{n=N} K_n \tag{7'}$$

pentru care se pot defini *constantele totale de stabilitate* sau *constantele totale de formare*. Dacă echilibrele (5) la (7) și (5') la (7') se scriu în sensul disocierii în soluție a complecșilor respectivi de tip BA_n, se definesc *constantele succesive de instabilitate sau de disociere* și respectiv *constantele totale de instabilitate sau de disociere*. Evident, constantele de instabilitate au valori inverse în raport cu valoarea constantelor de stabilitate corespunzătoare. În mod curent, în calculele analitice se folosesc logaritmii acestor constante, după următoarea regulă :

— pentru c. de s. :

$$\lg K_n = pK_n ; \quad \lg \beta_n = p\beta_n$$

— pentru constantele de instabilitate :

$$-\lg K_n = pK_n ; \quad -\lg \beta_n = p\beta_n$$

Această regulă permite tabelarea acestor constante sub formă logaritmică *ca valori unice*, trecerea de la pK_n sau $p\beta_n$ la c. de s. sau de instabilitate făcîndu-se în funcție de necesitate. Constantele succesive de stabilitate permit să se aprecieze stabilitatea în soluție a complecșilor sau tăria acestora ca donori. Pentru exemplificare, în tabelul 1 se dau valorile constantelor succesive de stabilitate ale complecșilor formați de o serie de cationi cu EDTA (acidul etilendiaminotetraacetic). Complexul cel mai stabil din seria indicată în tabelul 1 este FeY^-, avînd constanta K_1 cu valoarea cea mai mare.

Tabelul 1

Constantele de stabilitate K_1 pentru o serie de complecși ai ligandului Y^{4-} (EDTA) la 25°C

Donor	Acceptor conjugat	K_1	Donor	Acceptor conjugat	K_1
LiY^{3-}	Li^+	$10^{2,8}$	ZnY^{2-}	Zn^{2+}	$10^{16,5}$
AgY^{3-}	Ag^+	$10^{7,3}$	CuY^{3}	Cu^{2+}	$10^{18,3}$
MgY^{2-}	Mg^{2+}	$10^{8,7}$	FeY^-	Fe^{3+}	$10^{25,1}$
CaY^{2-}	Ca^{2+}	$10^{10,7}$			

Complexul cel mai puțin stabilit în această serie este LiY^{3-}. Complexul LiY^{3-} este donorul de ligand cel mai tare, iar complexul FeY^- este donorul cel mai slab. Evident, acceptorii lor conjugați sînt în raport invers din punct de vedere al tăriei lor față de ligandul Y^{4-}. Acceptorul cel mai tare este Fe^{3+}, iar cel mai slab Li^+. Stabilitatea într-o serie de complecși este hotărîtă atît de natura cationului central și a ligandului, cît și de natura solventului. Astfel, c. de s. K_1 a unui complex BA :

$$B + A \rightleftharpoons BA \qquad K_1' \tag{8}$$

în solventul S

$$A(S)_m \rightleftharpoons A + mS \qquad K_0' \tag{9}$$

$$B + A(S)_m \rightleftharpoons BA + mS \quad K_1 = \frac{K_1'}{K_0'} \tag{10}$$

are o valoare dependentă de tăria complexului format de ligandul A cu solventul S. Cu cît un solvent S fixează mai puternic ligandul *A*, cu atît complexul BA va fi mai puțin stabil în acel solvent. Solventul S fiind numai un acceptor al ligandului, nu și donor de ligand, deci solventul S nefiind un amfolit complex, el va limita scara de valori a c. de s. numai la unul din capete. Pentru un ligand oarecare, scara de valori a c. de s. a complecșilor cu diferiți cationi începe de la valoarea 1 și poate ajunge la valori nelimitate la partea sa superioară. Cu ajutorul tabelelor de c. de s. se poate aprecia măsura în care un donor de ligand cedează acest ligand unui alt acceptor. Astfel, donorul mai slab LiY^{3-} poate ceda cu ușurință ligandul Y^{4-} acceptorului Fe^{3+}:

$$LiY^{3-} \rightleftharpoons Li^+ + Y^{4-} \tag{11}$$

$$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons FeY^- \tag{12}$$

$$LiY^{3-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons FeY^- + Li^+ \tag{13}$$

Constanta echilibrului global (13) :

$$\frac{[FeY^-][Li^+]}{[LiY^{3-}][Fe^{3+}]} = \frac{K_{1(FeY^-)}}{K_{1(LiY^{3-})}} = \frac{10^{25,1}}{10^{2,8}} = 10^{22,3}$$

Echilibrul (13) este puternic deplasat spre dreapta, așa cum arată valoarea foarte mare a constantei echilibrului global (13) de $10^{22,3}$.

Bibl. : Luca, C., *Determinarea constantelor analitice*. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.

CONSTANTĂ DIELECTRICĂ v. DIELECTRIC

CONSTANTĂ HALL v. EFECT HALL

CONSTANTĂ RADIOACTIVĂ, probabilitatea λ a dezintegrării individuale, în unitatea de timp, a nucleelor unei specii radioactive (nucleelor unui radionuclid), reprezentînd o constantă caracteristică a nucleelor acestei specii radioactive. C. r. λ este aceeași pentru toate nucleele aceleiași specii (radionuclid) radioactive și nu poate fi modificată prin acțiunea unui agent exterior ce nu produce o modificare a însăși naturii speciei respective, avînd dimensiunea $[T^{-1}]$. Pentru exemplificare, considerăm un număr N_0 de nucleele unui radionuclid dintr-o masă cunoscută a radionuclidului respectiv, existente la un moment inițial $t_0 = 0$. După un timp t, de la momentul inițial de la care s-a început numărarea dezintegrărilor radioactive, considerăm că au rămas N nucleee nedezintegrate. În intervalul de timp dt, cuprins între $t + dt$ se dezintegrează dN nucleee, iar variația negativă a

raportului dN/dt, conform legii statistice, este proporțională cu λ și cu N, obținîndu-se relația :

$$dN = -\lambda N dt$$

care după integrare devine : $\ln N = -\lambda t + \ln K$, unde K este constanta de integrare ce se determină din condițiile : $N = N_0$ și $t = t_0$, după care $\ln K = \ln N_0$ și prin urmare $\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$, obținînd în final relația fundamentală a dezintegrării radioactive :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

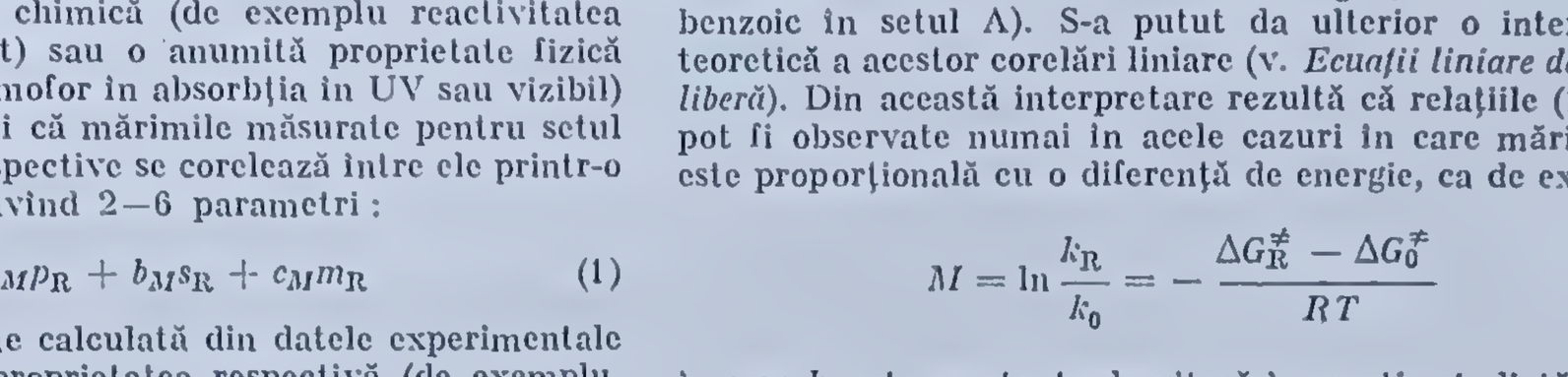
Valorile numerice ale **c. r.** sînt tabelate pentru toți radionuclizii cunoscuți pînă în prezent.

CONSTANTE DE SUBSTITUENT, mărimi care caracterizează efectul unui substituent asupra structurii unor compuși organici. În molecule organice cu structuri chimice înrudite, care prezintă aceeași unitate structurală ce determină o anumită proprietate chimică (de exemplu reactivitatea față de același reactant) sau o anumită proprietate fizică (de exemplu, același cromofor în absorbția în UV sau vizibil) se constată de multe ori că mărimile măsurate pentru setul de molecule organice respective se corelează între ele printr-o ecuație de forma (1), avînd 2—6 parametri :

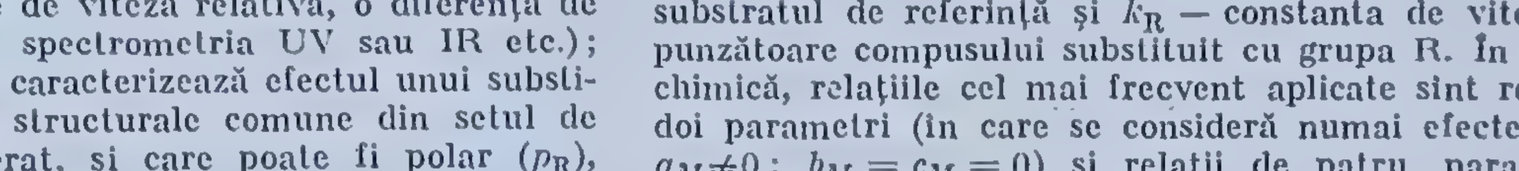
$$M = a_M p_R + b_M s_R + c_M m_R \qquad (1)$$

în care M este o mărime calculată din datele experimentale și care caracterizează proprietatea respectivă (de exemplu, logaritmul unei constante de viteză relativă, o diferență de frecvențe determinată în spectrometria UV sau IR etc.); p_R, s_R, m_R sînt **c. de s.** și caracterizează efectul unui substituent R asupra unității structurale comune din setul de compuși organici considerat, și care poate fi polar (p_R), steric (s_R) sau de interacțiune a acestui centru cu mediul de reacție (m_R); a_M, b_M și c_M sînt parametri caracteristici tipului de proprietate măsurată și exprimă modul prin care efectul substituentului se transmite centrului de reacție, unității structurale comune etc., putînd avea valori pozitive, negative sau zero. În acest din urmă caz, ecuația (1) se poate reduce la o ecuație de 4 parametri (un singur parametru l_M are valoarea zero), respectiv de doi parametri (două valori l_M sînt zero). Pentru exemplificarea seriilor de compuși organici cu structuri similare, se dau mai jos două seturi de compuși organici înrudiți :

Setul A :



Setul B :



În primul set, unitatea structurală comună este o grupă carboxil legată de un nucleu aromatic. Acidul benzoic se consideră substratul de referință, ce conține numai atomi de hidrogen legați direct de atomii de carbon ai inelului aromatic; ceilalți membri ai setului sînt derivați substituiți în *meta* și *para* ai acestuia, substituenții fiind deci : *m*-CH_3, *m*-Cl, *p*-Cl, *p*-CH_3O etc. Acești substituenți modifică reactivitatea grupei carboxil din acidul benzoic, absorbția în UV sau IR a grupei CO din carboxil, modificările respective putînd fi exprimate printr-o ecuație de tip (1). În cel de al doilea set, unitatea structurală comună este legătura C—X, iar în reacțiile de deplasare la această legătură centrul de reacție este atomul de carbon sp^3. În primul termen al seriei CH_3—X, substituenții care trebuie considerați sînt cei trei atomi de hidrogen, în următorul termen, CH_3CH_2—X, o grupă metil și doi atomi de hidrogen iar în ultimul termen al seriei, $(CH_3)_3C$—X, trei grupe metil. Pentru un set de acest tip, ecuația (1) ia forma :

$$M = a_M \sum_R p_R + b_M \sum_R s_R + c_M \sum_R m_R \qquad (2)$$

în care însumarea **c. de s.** se face peste toți substituenții unității structurale respective. Relațiile (1) și (2) au fost deduse inițial empiric, **c. de s.** fiind definite în raport cu o *reacție de referință* și un *substrat de referință* (de obicei compusul care nu conține alți substituenți la atomii de carbon ai unității structurale în afara atomilor de hidrogen, cum ar fi acidul benzoic în setul A). S-a putut da ulterior o interpretare teoretică a acestor corelări liniare (v. *Ecuații liniare de energie liberă*). Din această interpretare rezultă că relațiile (1) și (2) pot fi observate numai în acele cazuri în care mărimea M este proporțională cu o diferență de energie, ca de exemplu :

$$M = \ln \frac{k_R}{k_0} = -\frac{\Delta G_R^{\neq} - \Delta G_0^{\neq}}{RT} \qquad (3)$$

în care k_0 este constanta de viteză în reacția studiată pentru substratul de referință și k_R — constanta de viteză corespunzătoare compusului substituit cu grupa R. În literatura chimică, relațiile cel mai frecvent aplicate sînt relațiile de doi parametri (în care se consideră numai efectele polare, $a_M \neq 0$; $b_M = c_M = 0$) și relații de patru parametri (în care, pe lîngă efectele polare se consideră și efectele sterice (a_M, $b_M \neq 0$; $c_M = 0$). În cazul relațiilor de doi parametri, **c. de s.** polare p_R se notează de obicei cu σ (sigma, litera grecească corespunzătoare lui *s*, cu care începe cuvîntul substituent) iar parametrul a_M cu ρ (rho, litera grecească corespunzătoare lui *r*, cu care începe cuvîntul reacție). Relația (1), aplicată proceselor chimice, se scrie atunci :

$$\lg \frac{k_X}{k_0} \left(\text{sau } \lg \frac{K_X}{K_0} \right) = \rho \sigma_X \qquad (4)$$

În primul set, unitatea structurală comună este o grupă carboxil legată de un nucleu aromatic. Acidul benzoic se consideră substratul de referință, ce conține numai atomi de hidrogen legați direct de atomii de carbon ai inelului aromatic; ceilalți membri ai setului sînt derivați substituiți în *meta* și *para* ai acestuia, substituenții fiind deci : *m*-CH_3, și a fost dedusă prima oară de către Hammett (1937). Ecuația se aplică în studii cinetice (utilizîndu-se în acest caz constante de viteză relative (k_X/k_0) sau în studiul echilibrelor chimice (în care caz se utilizează constante de echilibru K). În literatură dispunem de seturi foarte complete de valori σ_X. Reprezentarea valorilor experimentale obținute (în cazul

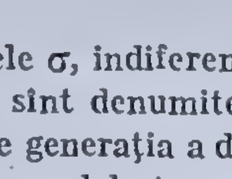
vitezelor de reacţie, logaritmul constantelor de viteză), în funcţie de **c. de s.** tabelate din literatură, poate duce la o linie dreaptă, o curbă, două drepte care se întretaie sau punctele pot fi atît de risipite în diagramă încît nu se poate duce nici o curbă printre ele. Se consideră că, în cazul verificării ecuaţiei (4), obţinerea unei corelări liniare, reacţiile studiate decurg toate prin acelaşi mecanism de reacţie. Principala utilizare a **c. de s.** este astfel în studiul mecanismelor de reacţie. O altă utilizare a acestora este posibilitatea de anticipare a reactivităţii unui compus organic, pentru care nu există date în acest sens în literatură. Ideal ar fi să existe un singur set de **c. de s.** cu care să se poată corela orice mărimi experimentale proporţionale cu o diferenţă de energie. În realitate există mai multe asemenea seturi de constante (peste 20), depinzînd de tipul de reacţie studiat, natura compuşilor organici a căror reacţie o studiem (de exemplu aromatici, ca în setul A exemplificat mai sus, sau alifatici, ca în setul B), poziţia substituentului faţă de centrul de reacţie (de exemplu, pentru compuşii aromatici dacă acesta este în *meta* sau în *para*) etc. Situaţia aceasta se datoreşte modului diferit prin care efectul unui substituent se poate transmite la centrul de reacţie. După M. J. S. Dewar şi P. J. Grisdale (1962), există 5 moduri diferite de transmitere a unui efect polar. Trei dintre acestea (efectul de cîmp, mecanismul inductiv σ şi mecanismul inductiv π) sînt considerate de obicei împreună, fiind notate după Swain (1968) cu $\mathcal{F}$ (iniţiala lui *field* = cîmp); celelalte două, efectul mezomer şi efectul electromer, sînt considerate de asemenea împreună şi se notează cu $\mathcal{R}$ (iniţiala cuvîntului rezonanţă). Swain a exprimat aceasta, defalcînd constantele polare σ în cele două componente:

$$\sigma = f\mathcal{F} + r\mathcal{R} \qquad (5)$$

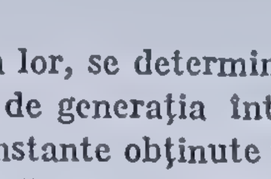
Constantele σ, indiferent de natura lor, se determină experimental şi sînt denumite constante de generaţia întîia. Constantele de generaţia a doua sînt constante obţinute numai pe baza unor modele teoretice. Datorită dificultăţilor de calcul încă existente, setul acestor constante este mai puţin complet (cuprinde un număr mai mic de substituenţi) şi au o circulaţie mult mai restrînsă. Folosirea unor date experimentale cuplată cu un model teoretic a fost de asemenea folosită în calculul **c. de s.** ca în exemplul defalcării constantelor empirice σ în componentele acesteia, conform relaţiei (5). Cîteva dintre **c. de s.** mai des aplicate sînt redate mai jos.

Constante polare de tip Hammett

L. P. Hammett (1937) consideră că într-o serie de compuşi arcmatici, de tip **1** sau **2**, în care Y este centrul de reacţie constant, iar X este un substituent variabil situat fie în *meta* (**1**), fie în *para* (**2**), acesta fiind suficient de depărtat de centrul de reacţie, efectul acestuia asupra reactivităţii va fi determinat numai de termenii de energie potenţială:

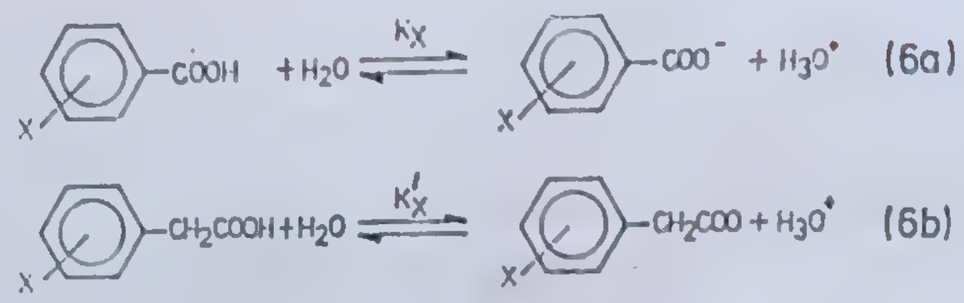


1



2

Ipoteza a fost verificată, printre altele, studiind două reacţii înrudite, una (6a), ionizarea acizilor benzoici substituiţi, aceasta constituind reacţia de referinţă şi cealaltă (6b), ionizarea acizilor arilacetici:



(6a)

(6b)

În ambele reacţii, substituenţii X sînt aceiaşi, fiind plasaţi fie în *meta*, fie în *para* faţă de grupa carboxil. Reprezentînd lg K' funcţie de valorile lg K corespunzătoare în reacţia de referinţă, se obţine o dreaptă, ceea ce arată că: efectul substituentului X din reacţia de referinţă se transmite într-un mod similar şi în reacţia a doua. Ecuaţia dreptei obţinută este:

$$\lg K'_X = \text{Const} + \rho \lg K_X \qquad (7)$$

ecuaţia verificîndu-se pentru orice substituent X, deci şi pentru hidrogen:

$$\lg K'_H = \text{Const} + \rho \lg K_H \qquad (8)$$

Scăderea celor două ecuaţii duce la relaţia:

$$\lg \frac{K'_X}{K'_H} = \rho \lg \frac{K_X}{K_H} \qquad (9)$$

în care ρ este panta dreptei. Ecuaţia (9) ia forma ecuaţiei (4) dacă definim drept **c. de s.** termenul logaritmic din partea a doua a ecuaţiei (9):

$$\sigma_X = \lg \frac{K_X}{K_H} \qquad (10)$$

în care σ_X este **c. de s.** Hammett pentru substituentul X situat în *meta* sau *para*, K_X şi K_H sînt constantele de aciditate ale acidului benzoic substituit, respectiv a acidului benzoic. În tabelul 1 se dau cîteva valori caracteristice.

Tabelul 1

Valori ale constantelor σ_X Hammett

Substituent X	*m*-X	*p*-X	Substituent X	*m*-X	*p*-X
Me	−0,069	−0,170	CN	+0,56	0,660
Et	−0,07	−0,151	COOH	+0,35	+0,406
i-Pr	0,068	−0,151	COO^-	−0,1	0,0
t-Bu	−0,10	−0,197	COOMe	+0,37	+0,45
Ph	+0,06	−0,01	CF_3	+0,43	+0,54
O^-	−0,708	−1,00	F	+0,337	−0,062
OH	+0,121	−0,37	Cl	+0,373	+0,227
OMe	+0,115	−0,268	Br	+0,391	+0,232
$SiMe_3$	−0,04	−0,07	I	+0,352	+0,276
NH_2	−0,16	−0,66	NO_2	+0,710	+0,778
$\overset{+}{N}Me_3$	+0,88	+0,82	$\overset{+}{N}\equiv N$	+1,7	+1,8

Cu privire la mărimea constantelor σ_X-Hammett, sînt de făcut următoarele observaţii:

i) Substituenţii respingători de electroni (alchil, amino etc.) au valori σ_X negative, în timp ce substituenţii acceptori de electroni prezintă valori pozitive.

ii) Substituenţii cu efecte electronice neglijabile (COO^-, $SiMe_3$ etc.) au valori σ_X foarte apropiate de zero. Astfel

de substituenți practic nu modifică reactivitatea compusului aromatic nesubstituit.

iii) Substituenții care pe lîngă un efect inductiv atrăgător de electroni prezintă și un efect de conjugare respingător de electroni, cum ar fi grupele OH, OR, în poziția *meta* prezintă valori pozitive iar în poziția *para* valori negative. Aceasta ar arăta că parametrii σ_p reflectă în ele mai mult efectul de rezonanță $\mathscr{R}$ decît efectul de cîmp $\mathscr{F}$. Evaluarea ponderii lui $\mathscr{R}$ în relația (5) a dus surprinzător la concluzia că ponderea acestuia este de 22 % pentru σ_m și de 53 % pentru σ_p. Efectul de cîmp se resimte deci chiar și în poziția cea mai depărtată iar efectul de rezonanță nu este absent nici în poziția *meta*.

C. de s. de tip Hammett se aplică în numeroase reacții ale compușilor aromatici de tip **1** sau **2** aparent foarte deosebite între ele. Astfel, într-un articol de ansamblu publicat în 1953, H. H. Jaffé dă o listă cu peste 200 de exemple, număr care între timp a crescut desigur foarte mult. Cîteva exemple de astfel de reacții sînt suficient de ilustrative :

$$Ar-COOMe + H_2O \xrightarrow{k_X} Ar-COOH + MeOH \qquad (11)$$

$$Ar-COOH + RR'C=N=N \xrightarrow{k_X} Ar-COOCHRR' + N_2 \qquad (12)$$

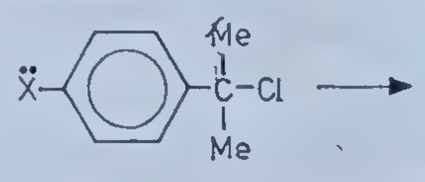
$$Ar-CH_2Cl + I^- \xrightarrow{k_X} Ar-CH_2I + Cl^- \qquad (13)$$

$$Ar-NH_2 + PhCOCl \xrightarrow{k_X} Ar-NHCOPh \qquad (14)$$

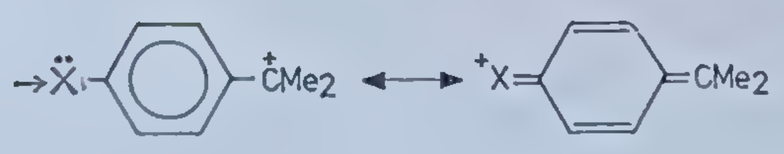
$$Ar-CH=O + HCN \underset{}{\overset{k_X}{\rightleftharpoons}} ArCHOHCN \qquad (15)$$

în care Ar este un inel aromatic, avînd un substituent X în pozițiile *meta* și *para*. În caz că centrul de reacție este vecin inelului aromatic și pe parcursul reacției acesta devine încărcat fie pozitiv, fie negativ, conjugîndu-se cu substituentul din *para*, setul de constante σ-Hammett poate să nu ducă la o corelare liniară. În ambele cazuri este utilă folosirea altor seturi de parametri σ, dintre care cele mai importante sînt constantele σ^+ și σ^-.

C. de s. σ^+ (*Brown*) : au fost introduse de H. C. Brown și Y. Okamoto (1957), folosind drept reacție de referință solvoliza halogenurii de benzil **3** :



3



(16)

4

În etapa lentă a solvolizei se formează cationul benzilic mezomer **4**, stabilizat de un substituent donor de electroni în *para*. Brown și Okamoto au calculat constanta ρ (Hammett) din datele obținute pentru opt compuși substituiți în *meta*, apoi, cu ajutorul dreptei obținute și cunoscînd reactivitățile compușilor **3**, din grafic au putut citi valorile σ_p^+. În tabelul 2 sînt trecute cîteva valori σ^+ determinate prin metoda menționată sau prin alte metode.

Valorile cele mai negative sînt date de grupele avînd la atomul central o pereche de electroni neparticipanți ($\ddot{N}R_2$, $\ddot{O}R$). Pentru aceste grupe se înregistrează și cele mai mari abateri față de valorile σ_p-Hammett. Grupele puternic atrăgătoare de electroni (de exemplu, NO_2) au valori σ_p și σ_p^+ practic egale între ele. O excepție o constituie grupa trimetilamoniu (compară tabelul 1 cu tabelul 2). Constantele σ^+ sînt folosite ori de cîte ori în reacția care are loc se dezvoltă în starea de tranziție o sarcină pozitivă, vecină nucleului aromatic.

Tabelul 2

Valori σ_X^+

Substituent X	σ_m^+–X	σ_p^+–X	Substituent X	σ_m^+–X	σ_p^+–X
$\ddot{N}H_2$	−0,16	−1,3	F	+0,346	−0,071
$\ddot{N}Me_2$	—	−1,7	Cl	+0,391	+0,112
Me	−0,0652	−0,306	Br	+0,399	+0,148
Et	−0,0625	−0,291	I	+0,353	+0,132
i-Pr	−0,0589	−0,276	CN	+0,56	+0,66
t-Bu	−0,0581	−0,250	$\overset{+}{N}Me_3$	+0,36	+0,41
$Me\ddot{O}$	+0,0465	−0,764	NO_2	+0,662	+0,777

Cîteva exemple de reacții, în care acestea prezintă un avantaj față de constantele Hammett în studii de mecanisme de reacție, sînt date mai jos :

Reacții de tip *SN*1 : $Ar-CH_2OTs + AcOH \rightarrow$

$$\rightarrow Ar-CH_2OAc + TsOH \qquad (17)$$

Arilări și alchilări : $Ar-CH_2OSO_2Ph + PhH \rightarrow$

$$\rightarrow Ar-CH_2Ph + PhSO_3H \qquad (18)$$

Substituții aromatice : $ArH + E^+ \rightarrow ArE + H^+$ (19)

Adiții electrofile : $ArCR=CR_2 + X_2 \rightarrow ArCRX-CXR_2$ (20)

Eliminări *E1* : $Ar-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CHR_2 \rightarrow Ar-CH=CR_2 + H_2O$

În toate aceste exemple, o corelare mai bună cu constante σ^+ decît cu constante σ Hammett se consideră a fi o dovadă concludentă pentru apariția de intermediari carbocationici.

Constante polare σ^-. În reacțiile în care la atomul vecin nucleului aromatice se dezvoltă o sarcină negativă, corelarea reactivităților observate cu constante σ-Hammett poate fi nesatisfăcătoare. Utilizarea constantelor σ^- în locul acestora duce de multe ori la corelări liniare satisfăcătoare. Ca și în cazul precedent, abaterile constantelor σ^- față de valorile redate în tabelul 1 sînt cele mai mari pentru grupele din *para* și anume, de data aceasta, pentru grupele acceptoare de electroni (tabelul 3).

Tabelul 3

Valori σ_X^-

Substituent	σ_p^-–X	Substituent	σ_p^-–X
Me	−0,15	COOEt	+0,64
t-Bu	−0,14	$^+NMe_3$	+0,77
OCH_3	−0,13	$COCH_3$	+0,84
COO^-	+0,24	CN	+0,88
Br	+0,25	CHO	+1,04
SO_3^-	+0,40	NO_2	+1,24
$CONH_2$	+0,61	NO	+1,60
		$^+N\equiv N$	+3,20

Reacțiile în care apar ioni fenolați sau în care aceștia dispar prezintă corelări mai bune cu valorile σ^- decît cu valori σ. În reacțiile compușilor benzilici, corelarea cu parametrii σ^-

poate indica apariția intermediară a anionilor benzilici. Aplicarea constantelor de tip Hammett, σ, σ^+ și σ^-, în studiul reacțiilor compușilor organici este foarte frecvent utilizată. Tipul de **c. de s.** cu care se observă corelarea cea mai bună constituie un argument asupra naturii intermediarilor de reacție. În același sens pledează și mărimea și semnul parametrului ρ determinat pentru reacția studiată. (v. *Ecuații liniare de energie liberă*).

Constante polare de tip Taft

În determinarea unor **c. de s.** pentru compuși alifatici, greutatea constă în defalcarea reactivității observate în partea care revine efectelor polare și în partea care revine efectelor sterice. Pornind de la o idee mai veche a lui C. K. Ingold (1930), R. W. Taft (1952) folosește pentru determinarea **c. de s.** polare în seria alifatică hidroliza bazică, respectiv acidă a esterilor R—COOMe (sau R—COOEt). Procedeul se justifică prin aceea că cele două stări de tranziție **5** și **6** diferă între ele numai prin doi protoni și în consecință factorii sterici pot fi considerați a fi constanți în cele două tipuri de hidroliză :

5 ; **6**

Pe de altă parte, grupele R vor stabiliza diferit cele două stări de tranziție prin efectele lor polare. Astfel, în **5**, grupele cu efect respingător de electroni vor stabiliza starea de tranziție, cele cu efect atrăgător de electroni o vor destabiliza. Situația se inversează în starea de tranziție **6**. Diferența de reactivitate dintre cele două hidrolize va fi astfel o măsură a efectului de cîmp a substituentului R din ester. **C. de s.** se definește astfel :

$$\sigma_R^* = \frac{1}{2{,}48} \cdot \left[\lg \left(\frac{k_R}{k_{Me}} \right)_B - \lg \left(\frac{k_R}{k_{Me}} \right)_A \right]$$

în care σ_R^* este constanta polară a grupei R, $(k_R/k_{Me})_B$ este viteza de hidroliză relativă a esterului RCOOMe în raport cu viteza de hidroliză a esterului acetic, ambele determinate în cataliză bazică, $(k_R/k_{Me})_A$ — viteza relativă observată în hidroliza în cataliză acidă ; raportul 1/2,48 este inclus pentru a aduce valorile σ_R^* în scara valorilor σ-Hammett. Esterul acetic fiind luat drept substrat de referință, rezultă $\sigma_{Me}^* = 0{,}00$ (tabelul 4).

Tabelul 4

Valori ale constantelor σ_R^*

Substituent R	σ_R^*	Substituent R	σ_R^*
CCl_3	+2,65	Ph_2CH	+0,405
CHF_2	2,05	$PhCH_2$	0,215
$CHCl_2$	1,94	PhMeCH	0,110
$Me_2\overset{+}{N}—CH_2$	1,90	$PhCH_2—CH_2$	0,080
MeCo	1,65	Me	0,00
$PhC\equiv C$	1,35	Et	−0,100
$NC—CH_2$	1,30	*n*-Pr	−0,115
$F—CH_2$	1,10	*i*-Pr	−0,190
$ClCH_2$	1,05	*n*-Bu	−0,130
Ph	0,600	*i*-Bu	−0,125
H	0,490	*t*-Bu	−0,300
PhCH=CH	0,410	*neo*-C_5H_{11}	−0,165

O proprietate interesantă a constantelor σ_R^* care trebuie menționată este aditivitatea lor. Astfel din tabel se observă :

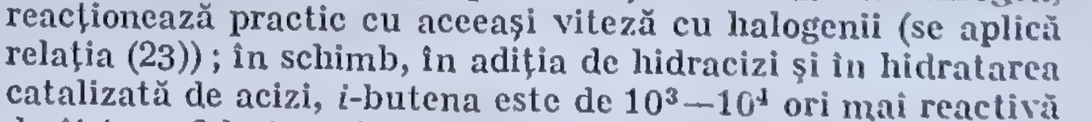
$$\sigma_{i\text{-Pr}}^* \cong 2\sigma_{Et}^* ; \quad \sigma_{i\text{-Bu}}^* \cong 3\sigma_{Et}^* \text{ etc.}$$

În utilizarea constantelor σ_R^* se aplică o relație de tip (2) simplificată și anume :

$$\lg k_{rel} = \rho^* \sum_R \sigma_R^* \qquad (21)$$

în care însumarea se face pentru toate grupele prezente la centrul de reacție. Se va da un singur tip de exemplu de aplicare a relației (21). Adițiile la alchene de electrofili pot decurge în principiu după două mecanisme :

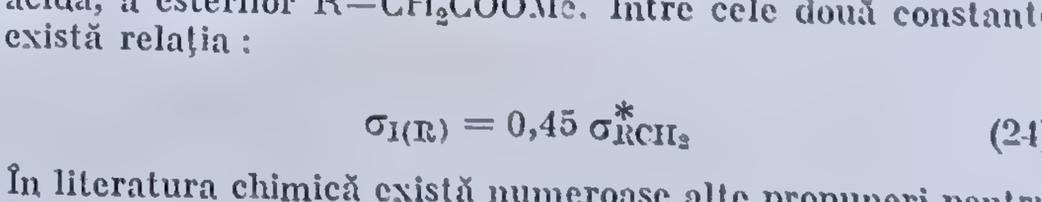
a. Formarea de carbocationi intermediari prin atac la C_α :



Aplicarea relației (21) duce la :

$$\lg k_{rel} = \rho^*(\sigma_{R^3}^* + \sigma_{R^4}^*) \qquad (22)$$

b. Formarea în etapa lentă a unui complex ciclic :



Corelarea de data aceasta va fi redată de relația (23) :

$$\lg k_{rel} = \rho^*(\sigma_{R^1}^* + \sigma_{R^2}^* + \sigma_{R^3}^* + \sigma_{R^4}^*) \qquad (23)$$

Primul caz este ilustrat de adiția hidracizilor la alchene, în timp ce al doilea caz este observat în adiția halogenilor. Astfel, *i*-butena și 2-butena, ambele avînd drept substituenți la dubla legătură două grupe metil și doi atomi de hidrogen, reacționează practic cu aceeași viteză cu halogenii (se aplică relația (23)) ; în schimb, în adiția de hidracizi și în hidratarea catalizată de acizi, *i*-butena este de 10^3—10^4 ori mai reactivă decît *trans*-2-butena (aplicarea relației (22)). Datorită efectelor sterice, relația (21) are o aplicabilitate restrînsă. Se preferă ca în locul constantelor σ^* să se folosească constante σ_I, determinate analog primelor, prin hidroliză bazică, respectiv acidă, a esterilor $R—CH_2COOMe$. Între cele două constante există relația :

$$\sigma_{I(R)} = 0{,}45\ \sigma_{RCH_2}^* \qquad (24)$$

În literatura chimică există numeroase alte propuneri pentru înlocuirea parametrilor σ_R^* cu parametrii mai potriviți decît aceștia. Astfel, G. Thirot (1967) propune în locul acestora constanta σ^{II}, definită prin :

$$\sigma^{II} = \sigma^* - 0{,}5$$

pentru a lua drept referință în scară atomul de hidrogen în locul grupei metil. Multiplele corecții ale constantei σ^* propuse în literatură demonstrează numai faptul că relații simple de tipul relațiilor (4) sau (21) sînt foarte aproximative în corelarea reactivității compușilor alifatici.

Constante sterice de substituent

A. Pavelich și R. W. Taft (1957) au studiat metanoliza bazică a esterilor de (−)-mentol :

$$R—COO—(-)\text{-Mentil} + MeO^- \xrightarrow{k_R} R—COOMe + (-)\text{-Mentol} \qquad (25)$$

Prin reprezentarea lui $\lg(k_R/k_{Me})$, cu semnificațiile din reacția (25), funcție de $\lg(K_R/K)_{Me}$, în care K_R, K_{Me} sînt constantele de aciditate ale acizilor RCOOH și ale acidului acetic se obține o diagramă în care punctele sînt atît de răspîndite încît nu permit tragerea unei curbe. Dacă însă reprezentarea valorilor $\lg(k_R/k_{Me})$ se face funcție de valorile $\lg(k_R/k_{Me})_A$, reprezentînd logaritmul vitezelor relative de hidroliză a esterilor RCOOEt în cataliză acidă în acetonă apoasă, se obține o linie dreaptă. Se trage concluzia că hidroliza în cataliza acidă a esterilor nu este afectată de efecte polare; ea este afectată numai de efectele sterice ale lui R din ROOCEt. Se definește astfel un parametru steric E_s prin relația (26):

$$E_S = \lg \left(\frac{k_R}{k_{Me}} \right)_{Ac} \qquad (26)$$

în care $(k_R/k_{Me})_{Ac}$ reprezintă constantele de hidroliză relative ale esterilor RCOOEt în acetonă apoasă și în cataliză acidă. Cîteva valori ale acestei **c. de s.** sînt redate în tabelul 5.

Tabelul 5

Valori ale parametrului steric E_s

Substituent	E_s	Substituent	E_s
H	+1,24	Ciclohexil	−0,79
Me	0,00	*s*-Bu	−1,13
Et	−0,07	F_3C	−1,16
$ClCH_2$	−0,24	*t*-Bu	−1,54
Pr	−0,36	Neopentil	−1,85
i-Pr	−0,47	Et_3C	−3,8

S-a considerat că parametrii E_s reflectă alături de efecte sterice și efecte de cîmp (σ_I) și efecte de rezonanță (σ_R):

$$E_s = \alpha\sigma_I + \beta\sigma_R + \psi r_V + h \qquad (27)$$

în care α, β și ψ sînt coeficienți ponderali, r_V este raza van der Waals a substituentului și h — o constantă adițională. M. Charton (1969) a reușit să demonstreze că primii termeni ai ecuației (30) sînt neglijabili și că E_s este un parametru care exprimă destul de corect cerințele sterice ale grupei R:

$$E_{s(R)} = \psi r_{V(R)} + h \qquad (28)$$

Relația (31) se consideră că nu acoperă un domeniu suficient de larg. O altă deficiență a acestei relații este găsită în faptul că razele van der Waals variază între limite destul de largi, variația fiind maximă în stările de tranziție ale reacțiilor organice. Un model bazat pe geometria stărilor de tranziție a reacțiilor chimice a fost propus de cercetători români (A. T. Balaban, Z. Simon și colab.). Metoda, denumită metodă OVA (*Overlapping Volumes Analysis*), consideră volumul anvelopelor van der Waals ce se acoperă în starea de tranziție, iar parametrul steric respectiv este desemnat prin OV. Spre deosebire de **c. de s.** menționate anterior, acesta este un parametru de generația a doua, a cărei valoare depinde de geometria stării de tranziție care se stabilește. Astfel de valori trebuie calculate pentru fiecare reacție în parte. **C. de s.**, oricare ar fi natura lor, fiind bazate pe relații empirice sau semiempirice, nu pot avea o aplicabilitate universală. Totuși, indiferent de natura lor empirică, utilizarea acestor constante în cercetarea chimică a adus și încă va aduce o importantă contribuție în înțelegerea reacțiilor organice. Perfecționarea mijloacelor de calcul va permite înlocuirea acestor constante de generația întîia cu constante de generația a doua, cuprinse în relații cantitative, bazate pe modele de reacții corecte.

Bibl.: Badea, F., *Mecanisme de reacție în chimia organică*, Ed. a II-a, Ed. Științifică, 1973, p. 96—110; Nenițescu, C. D., *Chimie organică*, vol. II, ed. a VII-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 46—48.

CONSUM BIOCHIMIC DE OXIGEN LA 5 ZILE (CBO_5), evaluarea cantității de oxigen consumată în 5 zile de organismele (și microorganismele) care își desfășoară metabolismul pe seama unui anumit substrat (de regulă de natură organică). Standardizarea metodei de laborator pentru determinarea CBO_5 tinde să elimine majoritatea factorilor care interferă în stabilirea unei valori cît mai apropiate de cea reală. Metoda exprimă cantitativ oxigenul consumat timp de 5 zile de către microorganismele (de fapt mai corect de către organismele din apă) prin diferența dintre cantitatea de oxigen din proba inițială și cea de după 5 zile de la amorsarea procesului.

În comparație cu testele CCO și COT care dau o imagine asupra conținutului global de substanțe organice dintr-un mediu (preferabil lichid, cum ar fi o apă reziduală), testul CBO_5 reprezintă activitatea respiratorie a organismelor care utilizează fracțiunea de substanțe asimilabile din totalul existent, în scopul desfășurării metabolismului propriu. Cu alte cuvinte, CBO_5 permite evaluarea substanțelor organice biodegradabile dintr-un anumit mediu pe cale oxibiotică. CBO_5 pentru un mediu se definește ca suma consumurilor de oxigen înregistrate în condiții standard și realizate prin următoarele procese:

a) oxidarea carbonului și a hidrogenului din substanțele organice folosite ca nutrimente de către populațiile oxibionte;

b) reducerea tuturor formelor de azot (azotiți, azotați, nitrozoderivați, nitroderivați, oxine, hidrazine, diazoderivați, amine etc.) la derivați ai amoniacului, pe seama energiei obținute prin procese oxibiotice;

c) oxidarea unor substanțe reducătoare: ioni feroși, sulfuroși, tiosulfurici, de sulfură etc., care pot reacționa chimic cu oxigenul dizolvat. Etapele desfășurate ale procesului presupuse de Mc Kinney, Batha și Gaudy, Jeunlte și Gaudy și interpretate modern ca mecanism al testului CBO_5 sînt următoarele:

— După 24 h de incubare, aprox. 50% din substanțele prezente sînt oxidate (transformate), 20% din oxigenul inițial dizolvat este consumat, numărul bacteriilor crește rapid de la 3×10^3/ml la 10^7/ml (din cauza hranei foarte abundente).

— După 48 h de incubare, substanțele organice sînt practic oxidate (consumate), numărul bacteriilor ajunge la $1{,}3 \times 10^7$/ml, protozoarele ajung la un număr de 30/ml, de la 1—2/ml, 53% din oxigenul inițial este consumat, practic încheindu-se prima etapă a transformării oxidative a carbonului organic.

— În a III-a zi de incubare, populația bacteriană scade la 2×10^6/ml, protozoarele ajung la 100/ml, consumul de oxigen ajunge la 64% din valoarea inițială.

— În a V-a zi, numărul tuturor microorganismelor descrește, iar consumul de oxigen atinge 67% din valoarea inițială. Procesele care stau la baza testului CBO_5 sînt realizate de o mare varietate de organisme avînd metabolisme deosebit de variate ca viteză și structură. Prin urmare, valorile CBO_5 au o semnificație limitată, mai ales în privința comparării posibilităților de metabolizare a substanțelor organice din apele reziduale industriale.

CBO_5 rezultă din diferența dintre concentrația oxigenului dizolvat în proba luată în analiză la începutul și la sfîrșitul perioadei de incubare. Metoda constă în incubarea timp de 5 zile, la +20°C, a probei de mediu lichid, ca atare sau diluat (în proporții cunoscute), cu apă saturată cu oxigen. Diluția este aplicată apelor cu un conținut ridicat de substanțe organice, care presupun un consum de oxigen mai mare de 70% din oxigenul dizolvat inițial. În cadrul perioadei de incubare o semnificație deosebită o are valoarea determinată la 5 zile de la inoculare în condițiile metodei. Acest

termen își are originea în faptul că în Marea Britanie (unde a fost elaborat testul) nici unul din râuri nu are un curs mai mare de 5 zile. Astfel, CBO_5 reprezintă consumul maxim de oxigen necesar metabolizării substanțelor organice în oricare râu din această țară pînă la vărsarea lui în mare. Valoarea CBO_5 a fost reținută în continuare, și reprezintă în mod convențional parametrul folosit în aprecierea conținutului substanțelor organice asimilabile din apele de suprafață sau din cele reziduale. Această valoare este utilă pentru proiectarea instalațiilor de epurare biologică și pentru controlul eficacității stațiilor de epurare. Înregistrarea zilnică a CBO_5 conduce la curbe cu alură caracteristică prin care procesul poate fi urmărit în mod rapid și eficient. O asemenea curbă CBO_5 — funcție de timp este reprezentată în figura 1.

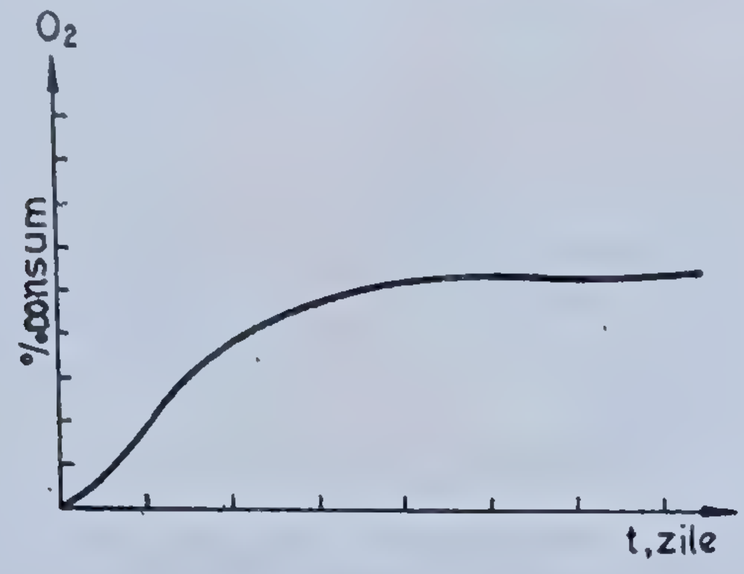


Fig. 1

Printre perioadele de incubare, în afara celor de 5 zile se mai folosește un alt termen semnificativ, și anume valoarea consumului biochimic de oxigen la a 20-a zi, respectiv CBO_{20}. Această valoare este folosită în multe cazuri în mod convențional în calitate de **CBO** final, însă au fost observate discordanțe între valorile CBO_{20} măsurate și valorile calculabile, din datele obținute pe baza CBO_5, probabil datorită consumului de oxigen necesar la nitrificare. Procesele care conduc la stabilirea **CBO** sînt realizate de populații de organisme foarte diverse, motiv pentru care procesul de ansamblu nu poate fi inclus într-o formulare cinetică riguroasă, oricare ar fi sistemul de reprezentare ales, imaginea obținută avînd un grad apreciabil de abatere de la fenomenul real. Aceste reprezentări ameliorate printr-un tratament statistic și de calcul probabilistic corespunzător dau totuși o imagine aproximativă dar utilă. Marea complexitate a procesului impune acestei determinări standardizate și cantitative o semnificație modestă și o interpretare prudentă (necesitînd competență).

Bibl.: STAS 6560-62, *Ape reziduale. Determinarea consumului biochimic de oxigen*; STAS 6954-64, *Ape de suprafață și reziduale. Determinarea consumului chimic de oxigen*; Pătroescu, C. și Gănescu I., *Analiza apelor*, București, Ed. Tehnică, 1980; Valcum, I. M., *Epurarea apelor uzate cu nămol activ*, Ed. Tehnică, București, 1981.

CONTAMINARE RADIOACTIVĂ, contactul direct al unor părți sau al corpului uman în întregime (în exterior sau interior) cu substanțe radioactive în stare gazoasă, lichidă sau solidă și care rămîn prezente pe locul respectiv un anumit timp. La rîndul ei, **c.r.** poate fi contaminare externă și contaminare internă. *Contaminarea externă* se referă numai la contactul și prezența substanțelor radioactive pe anumite părți exterioare ale organismului uman, cum ar fi de exemplu: mîinile, picioarele, capul (părul) sau alte suprafețe exterioare ale organismului; rareori **c.r.** se referă la întreaga suprafață a corpului uman. *Contaminarea internă* se referă la contactul și prezența substanțelor radioactive în interiorul organismului și care sînt localizate în anumite organe ale corpului uman ca: plămîni, tub digestiv, ficat, rinichi, sistem osos etc., ori în unele fluide ale organismului, îndeosebi sîngele. Dintre acestea, contaminarea internă este cea mai periculoasă, deoarece radiațiile nucleare emise de radionuclizii substanțelor radioactive localizate în organele respective interacționează direct cu țesutul biologic al acestor organe, producînd, astfel efecte biologice mult mai intense și mai dăunătoare decît în cazul iradierii prin contaminare externă.

Surse de **c.r.**. **C.r.** se poate propaga atît la nivel redus, pe spații și teritorii mici, cît și la nivel înalt și pe spații mari pe teritorii întinse. Astfel, lucrul cu surse radioactive deschise în laboratoare de cercetări poate constitui o sursă de contaminare doar în spații mici și la un număr foarte mic de persoane, în comparație cu un accident nuclear la o centrală nucleară, ce poate contamina spații și teritorii mai întinse, precum și un număr considerabil mai mare de persoane. Într-un mod cu totul grav se pune problema exploziilor nucleare în atmosferă, care, prin cantitatea imensă de produși de fisiune, aruncați în atmosferă, contaminează spații și teritorii foarte mari, ale multor țări, datorită precipitațiilor radioactive ce cad pe pămînt și care contaminează solul, apele și aerul acestor teritorii, de unde, prin ciclul natural radioactivitatea ajunge în plante și animale etc. și în final în oameni, producînd o contaminare internă, deși în unele locuri este de minimă intensitate dar de lungă durată, ceea ce prelungește considerabil efectele biologice, negative, asupra populațiilor a multor țări din regiune. Pornind de la aceste extreme de **c.r.**, sursele pot fi nominalizate astfel: uzine și fabrici de prelucrare a minereurilor de uraniu și toriu, uzine și fabrici de producere a combustibilului nuclear; reactori nucleari instalați în centrale nucleare sau pe unități maritime, ori în spațiul cosmic; uzine de retratare a combustibilului nuclear iradiat (ars); unități industriale și de cercetare pentru utilizarea radioizotopilor și a surselor radioactive; precipitațiile radioactive cauzate de exploziile nucleare. *Contaminarea externă* constă în depunerea sau/și adsorbția (absorbția) a unuia ori a mai multor radioizotopi pe suprafața corpului uman sub formă pulverulentă sau de soluție, ori sub formă gazoasă (aerosoli). Ca urmare a contaminării externe, corpul uman este iradiat cu doze de radiații nucleare, în funcție de natura acestor radiații. De exemplu, contaminarea externă cu radioizotopi care emit particule α determină o iradiere externă nesemnificativă, deoarece acestea sînt frînate și absorbite în straturile superioare ale pielii, fără să producă leziuni. Particulele β, deși sînt radiații corpusculare, ca și cele α, sînt mai penetrante, fiind complet absorbite de straturile profunde ale pielii și ca urmare sînt susceptibile să provoace leziuni ale țesuturilor pielii și ale straturilor imediat apropiate acesteia, denumite *radiodermite*. Radiațiile γ sînt cele mai penetrante, avînd un parcurs, în materia vie, pînă ce acestea sînt complet absorbite, echivalent cu cîțiva metri, ceea ce produce o iradiere totală de profunzime, fiind, din acest punct de vedere, cele mai nocive.

Contaminarea internă constă în pătrunderea radioizotopilor în interiorul corpului uman pe diferite căi, între care principalele sînt: ingestia, inhalația, absorbția prin piele, răni deschise sau țesuturi moi, ca cele mucoase (conjunctive). Pătrunderea în organism a substanțelor radioactive *prin ingestie*, adică pe calea tubului digestiv, comportă două variante: prima, aceea a substanțelor solubile în fluidele gastrointestinale, care, prin dizolvarea lor în aceste fluide, trec bariera intestinală și sînt preluate de circuitul sangvin de unde se localizează în organul preferat denumit *organ critic* (sau organ țintă); a doua variantă este aceea a substanțelor insolubile în fluidele gastrointestinale, care nu mai intră în circuitul sangvin, fiind eliminate din organism prin fecale. Iradierea organismului în acest caz are loc numai pe durata trecerii substanțelor radioactive insolubile prin tractul gastrointestinal. Pătrunderea radioizotopilor în organism prin inhalație, adică pe calea respiratorie, comportă de asemenea două variante, cea a substanțelor insolubile

și cea a celor solubile în apă. Substanțele radioactive solubile, ajunse în plămîni, pot trece în circuitul sangvin și astfel să fie transportate în întreg organismul și în final localizate în organul critic. Substanțele insolubile rămîn blocate în locul în care s-au depus în plămîni, de obicei în alveolele pulmonare de unde acestea nu mai pot fi eliminate decît într-o măsură foarte mică, odată cu expectorațiile respective. Adsorbția și absorbția unor radioizotopi solubili în apă, prin piele sau prin răni deschise ori prin țesuturi conjunctive (mucoase), poate facilita trecerea lor în circuitul sangvin și astfel o contaminare externă, tratat, poate deveni o contaminare internă. O serie de produse radiofarmaceutice ce conțin diferiți radionuclizi în structura lor (iod-131, 125 și 123, tehnețiu-99, indiu-113, galiu-67 și 68, seleniu-75, aur-198 etc.) și care sînt actualmente administrate pe cale parenterală subiecților umani în scopuri de diagnostic și terapie, produc, de asemenea, o contaminare internă dar controlată. Contaminarea internă este, incomparabil, mult mai nocivă decît cea externă. Astfel, acțiunea biologică (efectul biologic) a radiațiilor nucleare emise de radionuclizii intrați în organism se datorează efectului de ionizare (radioliză) pe care radiațiile nucleare îl produc asupra celulei vii, îndeosebi a apei celulare. Dacă efectul de ionizare este semnificativ, celulele vii suferă o distrugere, la fel de semnificativă, și mor; dacă însă acest efect este mic și de scurtă durată, celulele vii au capacitatea de refacere și ele continuă să trăiască. Avînd în vedere că contaminarea internă produce o acțiune directă a radiațiilor nucleare asupra organelor și a celulelor vii ale acestora, și că în cazul acestei contaminări nu există o barieră pentru particulele α asigurată de piele, particulele α datorită capacității lor mari de ionizare, devin în acest mod cele mai nocive, urmate de radiațiile β și în final de radiațiile γ. Pentru comparație, menționăm că particulele α, în parcursul lor în țesutul biologic, produc prin ionizare un număr de 6 000 perechi de ioni, în profunzimea de un micron în țesut, particulele β produc 6 perechi de ioni, pe cînd radiațiile γ doar 0,1 perechi de ioni pe micron de parcurs în țesut. Contaminarea este caracterizată de *perioada biologică* care exprimă timpul în care se elimină jumătate din cantitatea (activitatea) radionuclidului localizat în organul critic (ficat, pulmoni, tiroidă, creier, sînge, rinichi, sistemul osos, limfă etc.). De asemenea, un parametru important al contaminării interne este *perioada efectivă* care este reprezentată de relația :

$$PE = \frac{PB \cdot PR}{PB + PR}$$

în care PB este perioada biologică și PR — perioada de înjumătățire a radioactivității radionuclidului în cauză ($T_{1/2}$). Astfel, fiecare radionuclid din organismul uman și din cel al mamiferelor are un comportament caracteristic, cu valori diferite ale PE. Pentru exemplificare, în tabelul 1 sînt date valorile PE pentru cîțiva radionuclizi ca plutoniul și unii produși de fisiune ce prezintă importanță în contaminarea internă.

Tabelul 1

Radionuclidul	PE	Radionuclidul	PE
^{239}Pu	$7{,}2 \cdot 10^4$ zile	^{131}I	2,7 zile
^{90}Sr	$6{,}4 \cdot 10^3$ zile	^{144}Ce	243 zile
^{91}Y	58 zile	^{151}Sm	1·142 zile

Efectele biologice cauzate de iradierea internă a corpului uman sînt diferite în intensitate și depind de natura radiației nucleare (α, β, γ), de perioada efectivă PE a radionuclidului respectiv și de concentrația lui în organism, care vor fi descrise într-un alt articol.

Bibl.: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Acad. R. S. România, București, 1976 ; Balaban, A., Gălățeanu, I., Georgescu, G., Simionescu, L., *Compuși marcați și radiofarmaceutici cu aplicații în medicina nucleară*, Ed. Academiei, R. S. România, București, 1979.

CONTRACȚIA MATERIALELOR POLIMERE, reducerea dimensiunilor liniare (**c.** *liniară*) la formarea, păstrarea și exploatarea produselor. **C.** liniară poate fi consecința reducerii volumului (**c.** volumică) sau poate avea loc fără variația volumului atunci cînd este rezultatul unor reordonări în materiale orientate (fiind, mai ales, consecința unor fenomene de relaxare).

La termoplaste, **c.** depinde mai ales de tehnologia de prelucrare și de parametrii acesteia. Astfel, la obținerea produselor prin injecție, **c.** este legată de răcirea intensă a produsului în matriță, urmată de răcirea după scoaterea din matriță. **C.** are două cauze : scăderea temperaturii, însoțită de creșterea densității topiturii sau, ulterior, a materialului solid amorf, iar în cazul polimerilor cristalizabili este determinată și de trecerea în formă cristalină. Ca regulă generală, **c.** termoplastelor este cu atît mai mare cu cît temperatura matriței și viteza de răcire sînt mai mari. Evaluarea valorii **c.** volumice medii $\bar{S}$ se poate face cu ecuația van der Waals, adaptată de Spencer și Gilmore pentru polimeri :

$$\bar{S} = 1 - \sqrt[3]{\frac{Mv_0(P+\pi)}{RT + Mb(P+\pi)}}$$

unde π — constantă cu sensul fizic de presiune internă determinată de forțele de atracție între macromolecule; b — volumul propriu al macromoleculei; M — masa moleculară a segmentului elementar al macromoleculei; v_0 — volumul specific al polimerului la temperatura camerei și presiunea atmosferică; P — presiunea exterioară; T — temperatura materialului; R — constanta universală a gazelor. Practic, **c.** este neuniformă, anizotropia ei fiind determinată, mai ales, de răcirea neuniformă.

La *termoreactive*, **c.** depinde de tipul polimerului, de natura și proporția șarjei și a altor componente, de condițiile de pregătire (tabletare, preîncălzire) și de regimul de formare. În matriță au loc procese de topire și de compactizare a materialului, urmate de transformarea în monolit, cu eliminarea de produse volatile iar apoi de reacțiile de reticulare în matricea macromoleculară, însoțite de contracție și degajare de materiale volatile (așa zisa **c.** *de reacție* sau **c.** *chimică*). O **c.** volumică importantă la reactoplaste are loc la evacuarea din matriță a produsului, însoțită de variația temperaturii cu 150—180°C.

La *cauciucuri vulcanizate* **c.** depinde de tipul elastomerului, de proporția elastomerului și a celorlalte componente organice, de natura și proporția șarjei. **C.** medie în matriță poate fi calculată cu relația dată de Beatty :

$$\bar{S} = \Delta T(C_1 - C_2)C$$

unde ΔT — diferența între temperatura de vulcanizare și temperatura camerei; C_1 — coeficientul dilatării termice a compoziției nesarjate (între $194 \cdot 10^{-6}$ și $254 \cdot 10^{-6}$ cm/cm/°C); C_2 — coeficientul dilatării termice a materialului matriței (pentru oțel, de exemplu, $11{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm/cm/°C); C — procentul volumic al cauciucului, al sulfului și al celorlalte componente organice. **C.** rezultă deci, mai ales, din diferența de temperatură și din diferența **c.** compoziției de elastomer față de materialul matriței. Contribuția reticulării elastomerului este mică. Unele tipuri de șarje au efect specific de reducere a contracției.

C. *tehnologică*, întîlnită în rezolvarea unor probleme practice, este variația absolută sau relativă a dimensiunilor produsului în comparație cu matrița. Cinetica acestei c. poate fi descrisă cu ecuația exponențială :

$$\Delta L = \Delta L_0(1 - e^{-\alpha t})$$

unde ΔL — variația dimensiunilor produsului ; ΔL_0 — coeficientul de proporționalitate ; t — durata procesului ; α — coeficientul ce caracterizează modificarea proprietăților fizice ale materialului (de obicei coeficientul de temperatură al dilatării liniare). C. tehnologică este importantă pentru proiectarea spațiului de lucru al matriței, pentru evaluarea comportării tehnologice a diferitelor tipuri, mărci și loturi de polimeri. Pentru orientare, se dau domeniile de valori ale $\bar{S}$ la diferite grupe de polimeri (%).

Termoplaste (formare prin injecție)	
polistiren	0,4—0,6
polimetilmetacrilat	0,5—1,0
policarbonat	0,6—0,8
polietilenă	
de densitate joasă	1,5—3,0
de densitate înaltă	2,5—5,0
polipropilenă	1,3—3,5
poliformaldehidă	2,0—2,9
Reactoplaste (formare prin presare)	
aminoplaste	0,4—1,0
fenoplaste	
cu șarjă pulverulentă	0,4—1,0
cu fibre de sticlă	0,1—0,3
Cauciucuri vulcanizate (formare prin presare)	
cauciuc natural	
neșarjat	2,38
șarjat *)	1,41—2,03
cauciuc butadien-stirenic SBR 1500	
neșarjat	2,62
șarjat *)	1,52—2,46
cauciuc *cis*-butadienic	
neșarjat	2,80
șarjat *)	2,23—2,45
cauciuc etilen-propilen-dienic	
neșarjat	2,82
șarjat *)	2,10—2,38
cauciuc fluorurat (cu postvulcanizare)	
neșarjat	3,17
șarjat *)	1,90—2,24

*) tipuri și proporții diferite de șarje

C. *în exploatare* este variația absolută sau relativă a dimensiunilor produsului, ca rezultat al factorilor atmosferici sau din mediul de lucru (sau de depozitare). Cinetica acestei contracții poate fi descrisă, în funcție de caracterul proceselor ce o determină, prin ecuații liniare (c. determinată de temperatură) sau exponențiale (c. determinată de absorbția apei sau de îmbătrînire). Evaluarea c. în exploatare este utilă pentru a cunoaște capacitatea de lucru a produsului respectiv în condiții date de precizie dimensională și rezistență. Pentru evaluarea c. în exploatare, s-a standardizat în diferite țări determinarea c. *suplimentare IIS* care se determină ca variație absolută sau relativă a dimensiunilor unor epruvete supuse un timp dat la regimul de temperatură prescris. Se poate determina și anizotropia c.

Bibl.: * * * *Inf. Bayer pour l'Ind. caout.* nr. 25(1958), p. 19 ; McKelvey, J. M., *Polymer Processing*, Wiley, New York, 1963 ; * * * *Dopuski i posadki detalei iz plastmass*, Himiia, Moskva, 1971 ; Braginski, V. A., *Tocinoe litie detalei iz plastmass*, Himiia, Leningrad, 1977 ; Beatty, J. R., *Rubber Chem. Technol.* 51, (1978), p. 1044 ; Volkova, Z. S., Lukomskaia, A. I., Minkin, E. V., *Polslevulkanizationnaia obmenaia usadka rezin*, TNIITEneftehim, Moskva, 1979 ; Volkova, Z. S., Lukomskaia, A. I., Bikova, N. N., *Anizotropiia svoistv rezin i prețizionnost formovîh rezinovîh izdelii pressovoi vulkanizații*, TNIITEneftehim, Moskva, 1981.

CONTROL CINETIC, modalitate de dirijare a formării produșilor unor reacții paralele competitive, pe baza diferențelor între vitezele reacțiilor de formare ale acestora. Se spune despre astfel de reacții că sînt controlate cinetic sau că sînt cu terminație (finisare) cinetică. **C.c.** este posibil numai în reacții care decurg practic ireversibil sau sistemul se află în condiții în care echilibrul este departe de a se fi instalat. De exemplu, pentru cazul unui sistem în care din reactantul A se pot forma, în reacții paralele, produșii B și C, cu vitezele specifice k_B și k_C :

$$A \left\langle \begin{array}{l} \xrightarrow{k_B} B \\ \xrightarrow{k_C} C \end{array} \right.$$

în condiții de **c.c.** $dB/dC = k_B/k_C$ sau $B/C = k_B/k_C$. Această expresie arată că raportul cantitativ al produșilor de reacție depinde numai de vitezele specifice de formare a lor : predomină produsul a cărui viteză de formare este mai mare. Din punct de vedere energetic mersul reacțiilor aflate sub **c.c.** este determinat de stabilitatea și de probabilitatea formării stării de tranziție, adică de entalpia și entropia de activare a reacției. Cum în **c.c.** viteza de formare a produsului predominant este mare, deci energia de activare este relativ scăzută, și structura stării de tranziție seamănă mai mult cu reactanții (stare de tranziție timpurie). Ca exemplu tipic de **c.c.** menționăm reacția de nitrare a compușilor aromatici, o reacție practic ireversibilă. De exemplu, la nitrarea toluenului, vitezele de reacție, indicate ca viteze relative față de o poziție din benzenul nesubstituit (factori de viteze parțiale) sînt *orto*- 42 ; *meta*-2,5 ; *para*-53. Corespunzător acestor valori, proporția de izomeri obținută la mononitrarea toluenului (**c.c.**) este : *orto*- 57 % ; *meta*-3,2 %, *para*-40 %. La nitrarea naftalinei viteza de reacție în poziția α este mult mai mare decît în poziția β, ceea ce face să se obțină practic numai 1-nitronaftalină. (Pentru alte exemple de **c.c.** v. *Control termodinamic*.) Conducerea unor reacții sub **c.c.** este importantă atît pentru obținerea preferențială a unui produs cît și pentru obținerea informațiilor privind cinetica necesară elucidării mecanismelor de reacție. V. și *Cinetică chimică*, *Complex activat*, *Control termodinamic*.

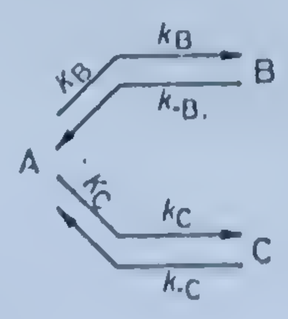
CONTROL DE CALITATE, ansamblu complex de activități ale unei întreprinderi, prin care într-un proces productiv se asigură realizarea de bunuri corespunzătoare calitativ utilizării lor într-un scop bine definit. Atributul de „corespunzător" pentru utilizare este apreciat prin *parametrii de calitate* care pot fi exprimați în mod cuantificat (mărimi fizice sau chimice) sau necuantificat (de exemplu : gust, miros etc.). În industria chimică parametrii de calitate sînt în general mărimi fizice și chimice determinate prin metode standardizate. Laboratoarele de „Control tehnic de calitate" (C.T.C.) din întreprinderile industriale furnizează informațiile necesare urmăririi modului în care se realizează procesele tehnologice, începînd cu controlul analitic al materiilor prime și terminînd cu controlul analitic al produselor finite care urmează să fie livrate beneficiarilor. Progresul continuu al societății cere producătorilor de bunuri materiale produse de calitate din ce în ce mai înaltă, la prețuri mai avantajoase, livrate în timp util pentru folosire. Bunurile de calitate superioară sînt în general mai scumpe, fapt pentru care este necesar ca pentru fiecare parametru de calitate să se studieze în prealabil echilibrul :

costul calității $\rightleftarrows$ *valoarea calității* (1)

care permite să se ia decizia potrivită asupra nivelului de calitate impus unui produs. Se selecționează fiecare parametru de calitate după importanța lui în funcție de destinația produsului în sfera de utilizare. Astfel, un reactiv de puritate „pro analisi", mai scump în comparație cu un reactiv „tehnic", este caracterizat prin parametri specifici de calitate corelați cu destinația lui de utilizare în analizele care impun un anumit nivel de puritate. Costul calității în fabricație trebuie să corespundă valorii acestei calități în utilizare. Se numește *calitate de concepție* acel nivel de calitate, corespunzător echilibrului (1), care este cerut de nevoile beneficiarului și de progresul tehnic și social. Calitatea de concepție stă la baza proiectării unor tehnologii noi și ea evoluează continuu, exprimînd posibilitățile tehnicii și organizării sociale. Se numește *calitate de conformitate* acel nivel de calitate, care este prevăzut în proiectul unui produs. În **c.de c.** se urmărește în primul rînd calitatea de conformitate, dar îndeplinirea și ridicarea acesteia stă la baza calității de concepție. **C. de c.** ca sistem organizat, trebuie să satisfacă condițiile de eficacitate și eficiență, iar realizarea sa în practica industrială a parcurs mai multe etape. În prima etapă, cea meșteșugărească, **c. de c.** era făcut de însăși producătorul de bunuri. În etapa a doua, corespunzătoare dezvoltării industriilor, **c. de c.** s-a efectuat de persoane specializate și au apărut primele laboratoare particulare de control al calității. În etapa actuală, odată cu înmulțirea și diversificarea industriilor, s-a introdus conceptul de *stare de control statistic*, care stă la baza sistemului actual de **c. de c.** al producției și al proceselor tehnologice. În această etapă s-a dezvoltat o teorie proprie și o organizare specifică a acestui control, mergînd pînă la *controlul automat*. Tendințele actuale ale evoluției **c. de c.** conduc la controlul total (global) de calitate care se lărgește pînă la realizarea *siguranței în funcționare* și împiedicarea fabricării de produse necorespunzătoare scopului pentru care sînt realizate. **C. de c.** capătă deci în prezent și atributul de *control preventiv*. Ca urmare a controlului preventiv de calitate se realizează reducerea pierderilor prin rebuturi, economii de materii prime și materiale, reduceri de consumuri energetice etc. Pentru aceste scopuri, chimia analitică a trebuit să-și perfecționeze metodele de analiză și să selecționeze pe baza eficacității și eficienței metodele adecvate care în final sînt standardizate.

Bibl.: Juran, J. M., Gryna, F. M., *Calitatea produselor*, Ed. Tehnică, București, 1973 ; Ceaușescu, D., *Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică*, Ed. Tehnică, București, 1982. Luca, C., Duca, Al., Crișan, I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1984.

CONTROL TERMODINAMIC, modalitate de dirijare a formării produșilor unor reacții reversibile prin atingerea stării de echilibru. Se spune în acest caz că reacția este controlată termodinamic sau că este cu terminație (finisare) termodinamică. De exemplu, într-un sistem alcătuit dintr-un reactant A care se transformă reversibil în produșii B și C, constantele de echilibru fiind K_B și K_C, în condiții de **c.t.** (la echilibru), compoziția produșilor este dată de $B/C = K_B/K_C = K$.



Spre deosebire de controlul cinetic (v. *Control cinetic*), reacțiile aflate sub **c.t.** nu depind de parametrii de activare ci numai de entalpiile libere ale sistemelor chimice ai reactanților și produșilor. Ca exemplu al unei reacții controlată termodinamic menționăm formarea acetalilor acetaldehidei :

$$CH_3-CHO \overset{ROH}{\rightleftharpoons} CH_3-CH(OH)(OR) \overset{ROH}{\rightleftharpoons} CH_3CH(OR)_2$$

La un raport molar alcool: acetaldehidă de 5: 1, proporțiile de acetal, determinate de valorile constantelor de echilibru sînt date în tabelul 1 pentru o serie de alcooli :

Tabelul 1

Alcool (ROH)	% Acetal la echilibru	Constanta de echilibru K
CH_3OH	87	2,4
C_2H_5OH	78	1,2
i-C_3H_7OH	56	0,10
t-BuOH	23	0,02

Întrucît controlul cinetic și **c.t.** depind de parametri energetici complet diferiți și în general necorelați între ei (entalpii libere de activare pentru control cinetic și respectiv diferențe de entalpii libere între reactanți și produși pentru **c.t.**) este posibil ca cele două modalități de control să ducă la compoziții inversate ale produșilor de reacție. Un astfel de exemplu de antagonism între viteză și echilibru este oferit de reacția de formare a semicarbazonelor aldehidelor și cetonelor cum rezultă din datele tabelului 2 :

Tabelul 2

Substrat	Viteză specifică k	Constanta de echilibru K
Furfurol	0,0122	132.000
Ciclohexanonă	0,600	467

Lăsînd să reacționeze un amestec echimolar de furfurol, ciclohexanonă și semicarbazidă și prelucrînd amestecul după cîteva secunde se obține semicarbazona ciclohexanonei aproape pură (control cinetic) ; dacă se prelucrează amestecul după cîteva ore se obține exclusiv semicarbazona furfurolului (**c.t.**). Comportarea aceasta este clară dacă se examinează sistemul $B \leftrightarrows A \leftrightarrows C$ de mai sus : compoziția produsului de reacție este dată de expresia :

$$\frac{dB}{dC} = \frac{k_B[A] - k_{-B}[B]}{k_C[A] - k_{-C}[C]}$$

Apropierea de condițiile controlului cinetic este dată de condiția $k_{-B}[B], k_{-C}[C] \ll k_B[A], k_C[A]$, ceea ce se poate realiza lucrînd la temperaturi joase, la conversii scăzute și în absența catalizatorilor. Pentru a asigura **c.t.** se vizează, dimpotrivă, atingerea echilibrului : timp lung de reacție, temperatură ridicată, catalizatori. Sînt cunoscute numeroase exemple de reacții ce conduc la produși diferiți în control cinetic și respectiv **c.t.** : prin sulfonarea naftalinei la temperaturi de 80—100°C se formează aproape numai acid α-naftalinsulfonic (control cinetic) ; la 160°C și timp lung de contact se formează preponderent (85%) acid β-naftalinsulfonic (**c.t.**). O situație similară există în cazul sulfonării fenolilor cu formare preponderentă de izomer *orto* (control cinetic) sau

para (e.t.). În reacția de adiție a hidracizilor la butadienă la temperatura de —80°C se formează în proporție de 80 % produs de adiție 1,2 și 20 % produs de adiție 1,4 (control cinetic); la 40°C raportul se inversează : 20 % produs de adiție 1,2 și 80 % produs de adiție 1,4 (e.t.). În cazul tautomerilor nitroderivaților alifatici primari și secundari, în condiții de e.t. predomină formele normale, în timp ce în control cinetic (de exemplu la acidularea sării alcaline a fenilnitrometanului) se formează cu precădere forma *aci* etc. Toate aceste exemple corespund unei situații particulare a variației energiei sistemului de reacție, cea în care energia de activare la formarea produsului termodinamic stabil B este mai mare decît energia de activare la formarea produsului mai puțin stabil C (curbă cu linie continuă) (fig. 1).

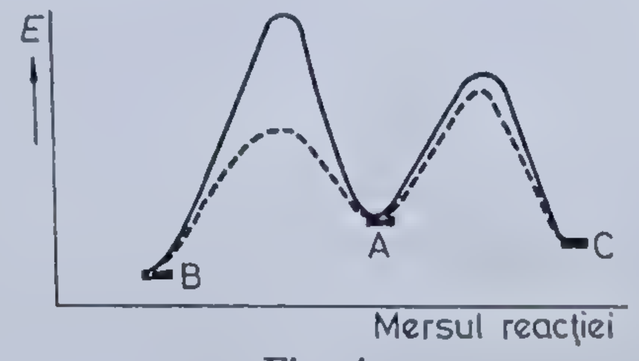


Fig. 1

Se înțelege că nu toate reacțiile se încadrează în acest tip : pot exista sisteme în care produsul termodinamic stabil să se formeze cu energia de activare cea mai scăzută (curba cu linie întreruptă). În aceste cazuri reacțiile competitive dau preponderent același produs atît în control cinetic cît și în e.t. (de exemplu forma normală la tautomerizarea nitrometanului). V. și *Control cinetic*

CONVECȚIE TERMICĂ, proces de transmitere a căldurii realizat prin deplasarea macroscopică a unui fluid între regiuni ale spațiului aflate la temperaturi diferite. Specifică numai substanțelor fluide, e.t. este întotdeauna însoțită de transmiterea căldurii prin mecanism conductiv și, eventual, prin radiație termică (v. *Conducție termică; Conductivitate termică; Radiație termică*). Implicînd deplasarea fluidului, e.t. este studiată împreună cu fenomenele hidrodinamice ce o însoțesc. Mișcarea fluidului poate fi provocată de o forță exterioară (de natură mecanică, de exemplu o pompă, un ventilator, un amestecător); este cazul e.t. *forțate*. Dacă mișcarea fluidului este urmarea unor forțe născute în interiorul acestuia datorită diferențelor de temperatură, fenomenul se numește e.t. *liberă* (*naturală*).

Denumirea de *transport termic convectiv* se referă la analiza substratului fizic și modelarea matematică ale e.t. însoțite de conducție termică. Se face precizarea că termenii transport termic, transfer termic, schimb termic, transmiterea căldurii sînt în general echivalenți și definesc propagarea căldurii prin conducție, convecție și radiație termică. Dată fiind ponderea însemnată pe care o au fenomenele de transport termic convectiv în practica industrială, în general, și deci și în tehnologia chimică, termenul *transfer termic* este adesea identificat cu transferul termic convectiv. Pentru aplicațiile inginerești ale e.t. v. *Transfer termic*.

Tratarea e.t. poate fi făcută din două puncte de vedere distincte ce privesc ipotezele privind structura fluidului : 1) Mișcarea porțiunilor mari de fluid este rezultatul însumării statistice a contribuțiilor individuale ale fiecărei particule ce alcătuiește fluidul (atomi, molecule). Se aplică legile mecanicii și termodinamicii particulelor, obținîndu-se informații despre fenomenele care au loc la scara grupurilor de asemenea particule. Se pot investiga astfel detalii ale proceselor de transport. Cantitatea și calitatea informațiilor astfel obținute nu justifică, adesea, efortul mare necesitat de obținerea lor.
2) Fluidul este alcătuit din elemente macroscopice (particule de fluid), mari în comparație cu atomii și moleculele (ele conțin cca 10^9—10^{12} molecule), dar încă mici în comparație cu volumele de fluid implicate în mod obișnuit în fenomenele de transfer termic. Elementele de fluid păstrează toate atributele fluidului pe care-l constituie (densitate, căldură specifică, viteză, viscozitate, culoare etc.). Aplicarea legilor mecanicii și termodinamicii conduce la informații despre fenomenele de transfer care au loc la scara elementelor de fluid. Moleculele, atomii, electronii, structura microscopică a substanțelor nu intervin într-o asemenea abordare. Fluidul este considerat continuu.

Se reține a doua modalitate de tratare, urmînd ca cea dintîi să fie utilizată pentru situații în care ipotezele fluidului continuu nu mai sînt satisfăcătoare (de exemplu, pentru gaze rarefiate).

Ecuațiile generale pentru transferul termic convectiv. Sînt grupate după aspectul particular al fenomenului pe care-l descriu, și anume :
1) ecuațiile de mișcare a fluidului, ecuațiile transferului de moment (v. *Dinamica fluidelor*), pentru un volum paralelipipedic infinitezimal de fluid, sînt :
— ecuația de continuitate, transcrisă pentru cazul general al fluidelor compresibile

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} = 0 \qquad (1)$$

— ecuațiile Navier-Stokes pentru transferul de moment

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}\right) + g_x \qquad (2a)$$

$$\frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial z^2}\right) + g_y \qquad (2b)$$

$$\frac{\partial w_z}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_z}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_z}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} + \nu\left(\frac{\partial^2 w_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}\right) + g_z \qquad (2c)$$

(Pentru forma ecuațiilor (1—2) în alte sisteme de coordonate, v. *Dinamica fluidelor*);
2) ecuația de bilanț energetic al fluidului din același element paralelipipedic de dimensiuni infinit mici. Termenii ecuației de bilanț sînt : căldura transportată de fluidul care pătrunde în volumul elementar prin convecție E_1; energia transmisă fluidului din volumul elementar (sub formă de lucru mecanic, de exemplu), E_2; căldura transmisă prin frontierele volumului infinitezimal de mișcările moleculelor (analiza e.t. desfășurîndu-se la nivelul elementului de fluid și nu la nivel molecular, această energie reprezintă contribuția conducției, E_3); surse de căldură, de exemplu reacții chimice care pot produce sau consuma căldură E_4. Însumarea acestor termeni reprezintă variația totală de energie a fluidului din volumul considerat. De menționat că lucrul mecanic *efectuat asupra* elementului de fluid E_2 are aici semn pozitiv, deși acest semn este atribuit în procesele termodinamice lucrului mecanic *efectuat de către* sistem (fluidul, în cazul de față). Bilanțul energetic prezentat este expresia primului principiu al termodinamicii; convenția de semn rezultă din aprofundarea analizei în conformitate cu cel de-al doilea principiu al ter-

modinamicii. Ecuația de bilanț energetic este

$$E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = E \tag{3}$$

Neglijînd în continuare alte contribuții decît **c.t.** și conducția termică, ecuația de transmitere a căldurii în interiorul unui fluid în mișcare, în regim nestaționar (cunoscută ca *ecuația generală Fourier-Kirchhoff*) este :

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial t}{\partial x} + w_y \frac{\partial t}{\partial y} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} = a\left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial^2 z}\right) \tag{4}$$

Raportul :

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} \tag{5}$$

se numește *difuzivitate termică*, are dimensiunile [(lungime)²/timp] și relevă similitudini între transmiterea căldurii și alte fenomene de transfer (v. și *Fenomene de transfer*). Prima derivată parțială din membrul stîng reprezintă variația locală, în timp a temperaturii și este neglijată pentru procese staționare. Următoarele trei derivate parțiale descriu variația în spațiu a temperaturii și redau contribuția **c.t.** Termenii din membrul drept reprezintă contribuția conducției. Pentru un fluid în repaus (componentele vectorului viteză sînt nule), ecuația (4) se reduce la ecuația conducției nestaționare (v. *Conducție termică*). Ecuația Fourier-Kirchhoff, transcrisă în coordonate carteziene rectangulare (4), poate fi transpusă, pentru sisteme de geometrii cilindrice sau sferice. Forma ecuației (4) în coordonate cilindrice (v. *Coordonate*) este :

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{w_\varphi}{r} \frac{\partial t}{\partial \varphi} + w_z \frac{\partial t}{\partial z} =$$

$$= a\left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial t}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}\right] \tag{6}$$

iar în coordonate sferice :

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} + w_r \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{w_\varphi}{r} \frac{\partial t}{\partial \varphi} + \frac{w_\varphi}{r \sin\varphi} \frac{\partial t}{\partial 0} =$$

$$= a\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial t}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\sin\varphi \frac{\partial t}{\partial \varphi}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r^2 \sin^2\varphi} \frac{\partial^2 t}{\partial (0)^2}\right] \tag{7}$$

Modelul matematic al **c.t.** este alcătuit din ecuațiile (1, 2, 4). Ele descriu o infinitate de sisteme fizice în care are loc transmiterea căldurii prin conducție și **c.t.** Individualizarea unui anumit sistem se face prin următoarele specificații suplimentare :
1) geometria sistemului fizic ; forma și mărimea sa vor evidenția posibile simetrii și simplificări ;
2) proprietățile fizice ; acestea figurează ca parametri atît în ecuațiile transferului de moment, cît și în cele de transmitere a căldurii. Ele pot fi funcție de punct, de temperatură, de viteză, de presiune ; datorită lor, ecuațiile (1, 2, 4) sînt cuplate și trebuie rezolvate simultan ; se vor detalia situațiile în care acest lucru poate fi evitat ;
3) pentru sistemele nestaționare se vor preciza condițiile inițiale, condiții referitoare la starea sistemului (viteze, temperaturi) în momentul de început al fenomenului ;
4) condiții la limită ; ele cuprind valori pentru variabilele dependente sau pentru derivatele lor (fluxuri), pe frontierele geometrice ale sistemului. În mod obișnuit, problemele de transmitere a căldurii implică medii despărțite de o interfață care constituie frontiera geometrică a fiecăruia. În fiecare mediu acționează ecuațiile (1, 2, 4) ca atare sau simplificate corespunzător, cu simetrii, parametri fizici, condiții inițiale și la limită diferite. Vor fi deci cel puțin două modele matematice ; condițiile la limită apar astfel ca niște condiții de conjugare (de cuplare) a domeniilor ocupate de fiecare mediu. Ele sînt, de exemplu, temperaturi sau fluxuri termice (date de ecuația lui Fourier ; v. *Conducție termică*) egale la interfață. În forma sa generală, modelul matematic al transportului căldurii prin **c.t.** nu poate fi rezolvat decît pentru geometrii simple, de interes practic limitat. Pentru sistemele fizice mai complexe, dar de importanță tehnică recunoscută, se recurge la simplificări ale modelului fizic și ale modelului matematic, care însă să nu afecteze calitatea rezultatelor Pentru cazul uzual al transmiterii căldurii între un fluid în mișcare și o suprafață solidă în contact cu acesta, s-a stabilit că rezistența la schimbul termic nu este uniform distribuită în întreg spațiul ocupat de fluidul în mișcare. Ea este concentrată într-o zonă adiacentă suprafeței solide, denumită *strat limită termic*, distinct de stratul limită hidrodinamic (v. *Strat limită*). Căldura care străbate stratul limită din vecinătatea suprafeței solide este disipată cu viteză comparativ mult mai mare, de curenții din masa de fluid exterioară acestui strat. Din punct de vedere fizic este suficient să fie analizate fenomenele din stratul limită, restul fluidului putînd fi considerat omogen termic. O primă simplificare constă deci în transcrierea ecuațiilor matematice ale **c.t.** pentru stratul limită, lucru efectuat în continuare pentru cîteva geometrii ale suprafețelor solide. Procesele din stratul limită termic sînt considerate staționare. Nici cazuri extreme cum sînt transmiterea căldurii în cursul ciclurilor motoarelor termice sau solicitările termice ale suprafețelor rachetelor cosmice la accelerații de ordinul 10 g, nu necesită termenul

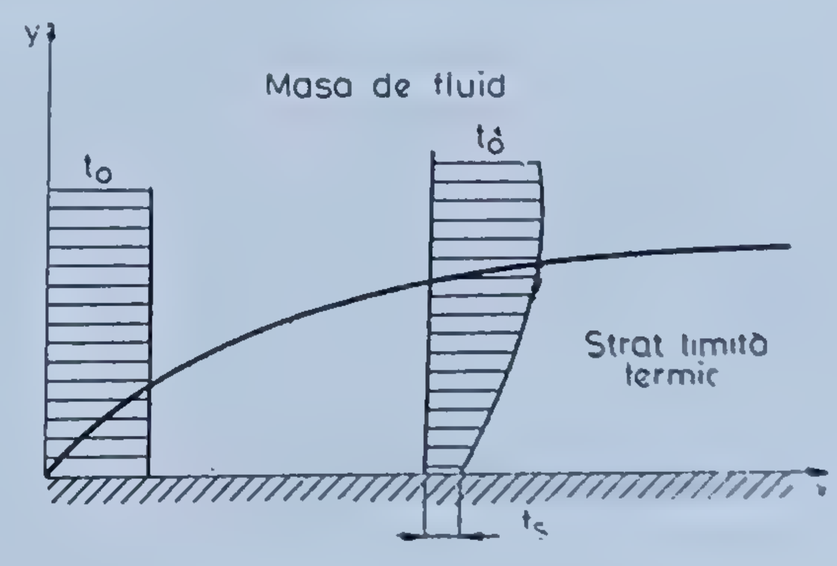


Fig. 1. Strat limită termic.

nestaționar al modelului matematic. Simplificări majore rezultă din studiul variației parametrilor ecuațiilor generale (densitatea, viscozitatea, căldura specifică, conductivitatea termică ale fluidului) cu temperatura și presiunea. În mod obișnuit se face ipoteza echilibrului termodinamic local, astfel că pentru un anumit punct din spațiul ocupat de fluid parametrii menționați depind de presiunea și temperatura din același punct. Cazurile în care această ipoteză nu este corectă nu constituie excepții pentru ingineria chimică. Se citează exemplul cunoscut al transmiterii căldurii prin stratul limită, însoțită de schimbare de fază, de transfer de masă sau reacție chimică, procese ce pot decurge departe de echilibru și care vor influența valorile locale ale proprietăților fizice ale sistemului. Dacă însă ipoteza echilibrului termodinamic local este menținută (ea verificîndu-se în multe alte situații practice decît cele citate) și i se adaugă invarianța proprietăților fluidului cu temperatura și presiunea, tratarea matematică a transmiterii căldurii prin **c.t.** se simplifică considerabil, în sensul că ecuațiile de transfer de moment și de căldură nu

mai sînt cuplate și pot fi rezolvate independent. Profilele de viteză obținute prin rezolvarea ecuațiilor (1), (2) nu vor depinde de temperatura din stratul limită termic sau de cea a suprafeței solide. Profilele de viteze și de temperatură se suprapun fără însă a exista vreo conexiune între ele. Validitatea ipotezei invarianței parametrilor fizici cu temperatura și presiunea ține seama de faptul că în multe cazuri practice domeniul de temperaturi implicat de transmiterea căldurii prin **c.t.** este restrîns (diferențe de temperaturi de ordinul gradelor, cel mult al zecilor de grade, deci variații, în general, nesemnificative ale proprietăților fluidului). Aproximația constanței acestor proprietăți cu temperatura descrie cu suficientă exactitate și aceste cazuri. În ceea ce privește influența presiunii, variația sa în interiorul fluidului trebuie să fie redusă pentru ca proprietățile acestuia să poată fi considerate constante. De exemplu, densitatea gazelor (cea mai sensibilă la modificarea presiunii) nu variază semnificativ atîta vreme cît viteza fluidului este inferioară vitezei sunetului în acel fluid. Pentru aer, densitatea nu prezintă modificări importante pînă la viteze de cca 100 m/s, domeniu care acoperă marea majoritate a cazurilor practice.

Analiza **c.t.** în cazul acestor simplificări este precedată de definirea unor mărimi caracteristice, necesare tratării matematice.

Coeficientul de transmitere a căldurii.

Asemănător ecuației lui Fourier (v. *Conducția termică*), ecuație care exprimă o dependență liniară între fluxul termic conductiv și gradientul termic, Newton a presupus o relație similară între fluxul termic convectiv (conducție și convecție) și o diferență de temperatură care provoacă transferul termic (forță de acțiune, forță motoare, v. *Fenomene de transfer*) :

$$q = \alpha \Delta t = \alpha(t_0 - t_s) \tag{8}$$

Constanta de proporționalitate a acestei relații (expresie matematică a legii lui Newton pentru **c.t.**) se numește coeficient de transmitere a căldurii, α, și se măsoară în W/m^2K. Deoarece el include în mod obișnuit fenomenele ce au loc de o singură parte a interfeței dintre două medii între care are loc schimbul termic, α este numit coeficient parțial de transmitere a căldurii. S-a stabilit ulterior că acest coeficient nu este o constantă și nici o proprietate de material (ca în cazul conductivității termice, coeficient în ecuația lui Fourier). Coeficientul de transmitere a căldurii include influența curgerii și a proceselor termice asupra fenomenului global convectiv. De asemenea, sînt cazuri în care relația liniară dată în ecuația (8) între flux și diferența de temperatură nu se verifică. Conceptul de coeficient de transmitere a căldurii s-a dovedit însă viabil și este folosit în mod obișnuit în analiza proceselor termice (v. și *Transfer termic*).

Similitudine și analiză dimensională la transmiterea căldurii prin **c.t.**

Pentru ca două procese convective să fie similare se cer respectate :

1) similitudinea geometrică (rapoarte constante ale dimensiunilor sistemului față de una din ele, caracteristică, unghiuri egale) ;

2) similitudinea de curgere (v. *Dinamica fluidelor*). Se vor respecta valorile criteriilor Reynolds, Euler, Froude ;

3) similitudinea termică. Procedînd prin una din metodele descrise (v. *Criterii de similitudine*), se obțin următoarele criterii necesare descrierii transmiterii căldurii prin **c.t.** forțată :

— criteriul lui Nusselt $\quad Nu = \dfrac{\alpha l}{\lambda}$

— criteriul lui Péclet $\quad Pé = \dfrac{\rho w l c_p}{\lambda}$

— criteriul lui Prandtl $\quad Pr = \dfrac{c_p \eta}{\lambda}$, care este de preferat criteriului Péclet deoarece grupează numai mărimi fizice caracteristice fluidului. Folosirea criteriilor lui Prandtl și Reynolds implică folosirea criteriului lui Péclet, relația dintre ele fiind : $Pe = Re \cdot Pr$.

Pentru criteriile lui Grashof și Rayleigh, utilizate în **c.t.** liberă, v.p. 419, *Transmiterea căldurii prin convecție liberă (naturală)*. Acestea nu sînt singurele criterii de similitudine termică ; ele sînt însă folosite în analiza majorității cazurilor de **c.t.** (v. și *Criterii de similitudine*).

Modelul matematic al stratului limită termic.

Dacă analiza modelului fizic a evidențiat concentrarea majorității rezistențelor la transferul termic în zona adiacentă peretelui solid, ecuațiile matematice ale stratului limită sînt deduse considerînd că acesta cuprinde totalitatea acestor rezistențe (fig. 1). Straturile limită hidrodinamic și termic nu sînt, în general, de aceeași grosime, dar dimensiunile lor sînt, în majoritatea cazurilor practice, de același ordin de mărime. Procesele din stratul limită termic depind de hidrodinamica sistemului, de regimul de curgere (laminar, turbulent, v. *Dinamica fluidelor, Strat limită*). Particularizarea ecuațiilor generale de transmitere a căldurii prin **c.t.** se face ținînd seama de configurația geometrică a sistemului fizic, de conceptul stratului limită termic. Pentru asemenea situații simplificate sînt posibile rezolvări analitice, iar rezultatele pun în evidență principalele caracteristici ale transferului termic prin **c.t.**

C.t. *forțată în curgere laminară.*

Placă plană. Pentru un fluid incompresibil în curgere laminară, cu viteză constantă, w_0, peste o suprafață solidă plană, infinită în direcția perpendiculară vectorului viteză și de lungime finită l_0 pe direcția de curgere, ecuațiile stratului limită termic dezvoltat în regim staționar pe această suprafață sînt :

— ecuația de continuitate :

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} = 0 \tag{9}$$

— ecuația de transfer de moment pentru direcția x, de curgere :

$$\rho \left(w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} \right) = \gamma \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} \tag{10}$$

— ecuația de transmitere a căldurii prin conducție și **c.t.**

$$w_x \frac{\partial t}{\partial x} + w_y \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \tag{11}$$

Considerînd temperaturi constante atît pentru fluidul din exteriorul stratului limită (t_0), cît și pentru suprafața solidă (t_s), rezultă următoarele condiții la limită :

$$y = 0 : \quad w_x = 0, \quad w_y = 0, \quad t = t_s ; \tag{12}$$

$$y \to \infty : \quad w_x = w_0, \quad t = t_0$$

Rezolvarea ecuației (10) se face independent de ecuația (11) dacă se presupune că proprietățile fluidului (λ, ρ, c_p) nu depind de temperatură. Se obțin profilele de viteză care sînt utilizate la rezolvarea ecuației (11), rezultînd profilele de temperatură. Structura, evident similară, a ecuațiilor (10) și (11) permite o simplificare suplimentară. Recurgînd la adimensionalizarea variabilelor și notînd :

$$w_x^* = \frac{w_x}{w_0} ; \quad w_y = \frac{w_y}{w_0} ; \quad x^* = \frac{x}{l_0} ; \quad 0^* = \frac{t - t_s}{t_0 - t_s} \tag{13}$$

modelul matematic devine :

$$w_x^* \frac{\partial w_x^*}{\partial x^*} + w_y^* \frac{\partial w_x^*}{\partial y^*} = \left(\frac{\eta}{\rho w_0 l_0} \right) \frac{\partial^2 w_x^*}{\partial y^{*2}} \qquad (14)$$

$$w_x^* \frac{\partial 0^*}{\partial x^*} + w_y^* \frac{\partial 0^*}{\partial y^*} = \left(\frac{\lambda}{\rho c_p w_0 l_0} \right) \frac{\partial^2 0^*}{\partial y^{*2}} \qquad (15)$$

cu condițiile la limită pentru noile variabile :

$$y^* = 0 : \quad w_x^* = 0, \quad w_y^* = 0, \quad 0^* = 0 \qquad (16)$$

$$y^* \to \infty : \quad w_x^* = 1, \qquad 0^* = 1$$

Coeficienții derivatelor secunde din membrii drepți ai ecuațiilor (14) și (15) sînt respectiv $1/Re_0$ și $1/Pe_0$, indicele „0" referindu-se la condițiile din fluidul infinit, termen care va fi folosit în continuare pentru fluidul din exteriorul stratului limită termic. În cazul în care criteriile Re și Pe sînt egale, adică :

$$Pr = Pe/Re = 1 \qquad (17)$$

cele două ecuații și condițiile lor la limită sînt identice. Este suficientă rezolvarea uneia dintre ele. Profilele de viteză și de temperatură se suprapun, în coordonate adimensionale. În fig. 2 se prezintă variația temperaturii în lungul unei

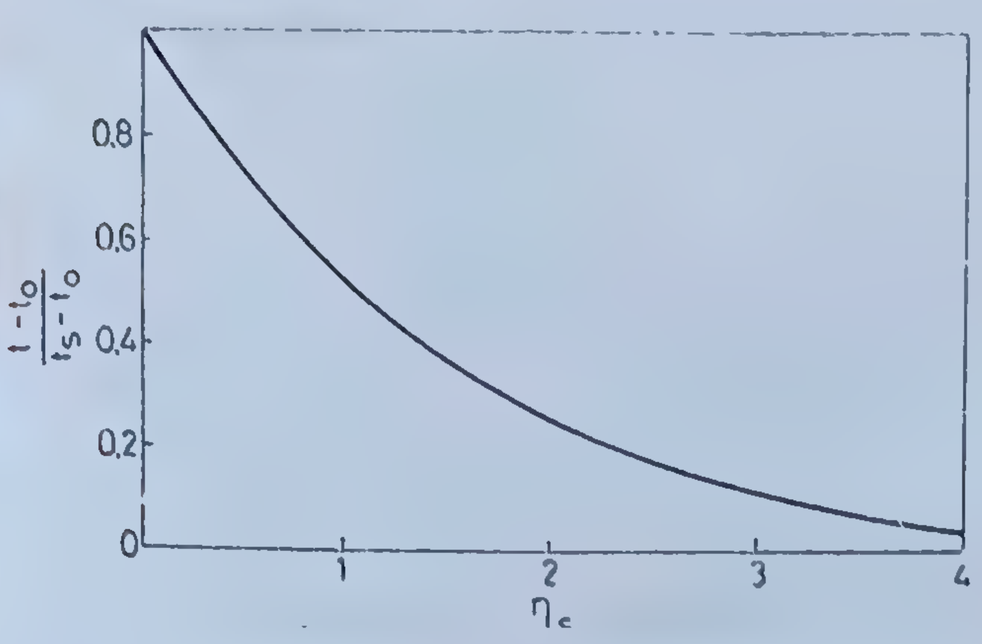


Fig. 2. Variația temperaturii în stratul limită, în cazul plăcii plane :
η = coordonată definită, $\eta = (2Cy/\nu)1/2$; C — constantă dimensională.

plăci plane. Valori ale criteriului Pr egale cu unitatea sînt întîlnite în practică (v. tabelul 1). O relație pentru coeficientul de transmitere a căldurii, α, la interfața solid-fluid

Tabelul 1

Valori ale criteriului Prandtl

Substanța	Criteriul Prandtl	Observații
Acetilenă	1,042	valoare experimentală (373 K)
Amoniac	0,952	„
Dioxid de sulf	0,864	„
Etenă	0,75	„
Hidrogen	1,008	„
Metan	0,8	„
Vapori de apă	0,972	„
Gaze monoatomice	0,67	calculat (teoria molecular-cinetică a substanțelor)
Gaze diatomice	0,74	
Gaze triatomice	0,8	
Gaze tetraatomice	1,00	„

rezultă din considerentul că, viteza fluidului fiind nulă la această interfață (relațiile (12)), transferul termic între solid și fluidul din stratul limită se face numai prin conducție termică. În regim staționar, fluxul termic conductiv la suprafață egalează fluxul termic convectiv prin stratul limită :

$$\alpha(t_0 - t_s) = \lambda \left(\frac{\partial t}{\partial y} \right)_{y=0} \qquad (18)$$

sau, în coordonate adimensionale :

$$\alpha = \frac{\lambda}{l_0} \left(\frac{\partial 0^*}{\partial y^*} \right)_{y^*=0} \qquad (19)$$

Între coeficientul de transmitere a căldurii și coeficientul de frecare hidrodinamic, λ_f, dedus pe considerente asemănătoare (v. *Strat limită, Dinamica fluidelor*), se stabilește astfel o relație simplă care sugerează înrudirea fenomenelor de transfer :

$$\alpha = \frac{1}{2} \rho c_p w_0 \lambda_f \qquad (20)$$

Cazul curgerii însoțite de transmiterea căldurii peste o placă plană este un caz particular al curgerii și schimbului termic între un fluid și o suprafață unghiulară (diedru, fig. 3). Se demonstrează, pentru aceste suprafețe, că profilele de viteze

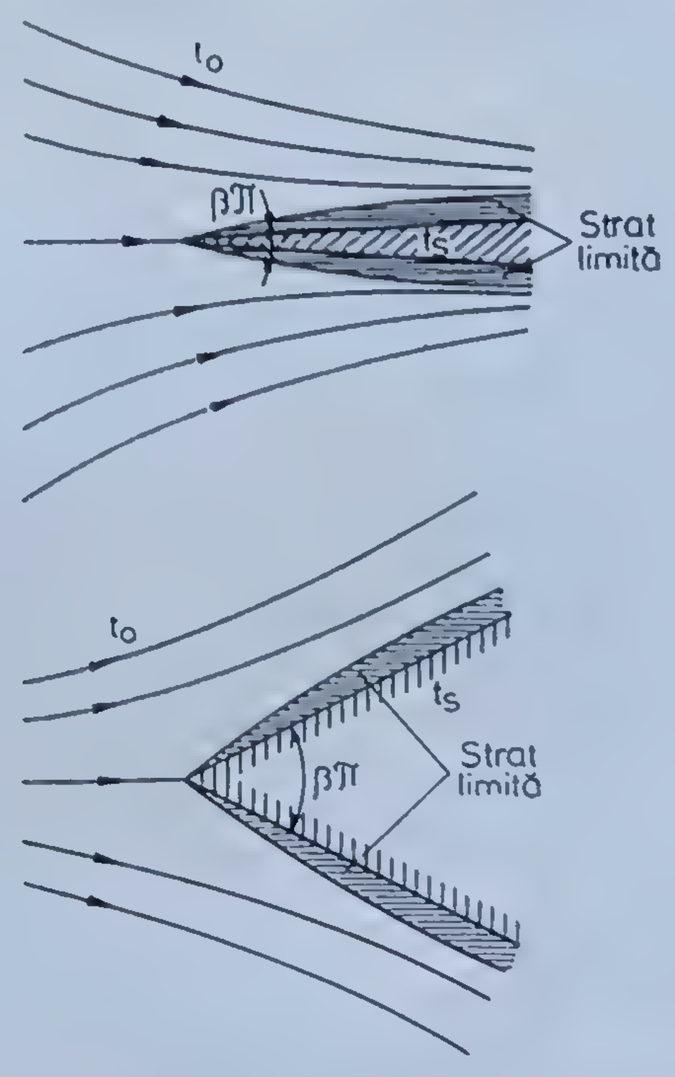


Fig. 3. Curgerea peste diedre solide.

în puncte diferite de-a lungul suprafeței solide sînt similare între ele atunci cînd, în fluidul infinit viteza acestuia este de forma unei funcții putere :

$$w_0 = C x^m \qquad (21)$$

unde C și m sînt constante. Este situația fluidelor în curgere peste diedre, atunci cînd între mărimea $\beta\pi$ a unghiului solid și exponentul m din relația (21) există următoarea dependență

$$\beta = \frac{2m}{m+1} \qquad (22)$$

(v. *Strat limită*). Condiția de similaritate permite simplificarea modelului stratului limită hidrodinamic, cu introducerea funcțiilor de curent. Dacă proprietățile fluidului nu variază cu temperatura, temperatura din fiecare punct exterior stratului limită este constantă, chiar dacă viteza fluidului variază (în astfel de ipoteze nu se poate converti energie mecanică în energie termică). O condiție de similaritate poate fi impusă și temperaturii :

$$t_0 - t_s = C_1 x^\gamma \tag{23}$$

unde C_1 și γ sînt constante. Rezolvarea ecuațiilor stratului limită termic cu aceste ipoteze conduce atît pentru diedre, cît și pentru placa plană la relații simple de calcul al coeficientului de transmitere a căldurii sau al criteriului Nusselt, care include acest coeficient. Pentru placa plană :

$$\mathrm{Nu}_x = K \sqrt[3]{\mathrm{Pr}}\, \sqrt{\mathrm{Re}_x} \tag{24}$$

unde K este un factor numeric. De subliniat că forma ecuației (24), dedusă din analiza unui model matematic dezvoltat, este de fapt aceea a unei ecuații criteriale care ar fi putut fi obținută prin considerații de analiză dimensională și care ar fi avut următoarea structură generală :

$$\mathrm{Nu}_x = a\mathrm{Re}^b\, \mathrm{Pr}^c \tag{25}$$

unde a, b, c sînt constante numerice, deduse experimental. Se găsește astfel, pentru plăci plane :

— pentru $\mathrm{Pr} > 0{,}6$ $\quad \mathrm{Nu}_x = 0{,}332 \sqrt[3]{\mathrm{Pr}}\, \sqrt{\mathrm{Re}_x}$ (26)

— pentru $\mathrm{Pr} \in (0{,}005, 0{,}05)$ $\quad \mathrm{Nu}_x = 0{,}5 \sqrt{\mathrm{Re}_x \mathrm{Pr}}$ (27)

Între relația teoretică (24) și cele semiempirice (26), (27) există o bună concordanță. Pentru valori $\beta \neq 0$, fig. 4 prezintă raportul între criteriul Nusselt pentru curgerea peste diedre și peste plăci plane cu suprafața paralelă direcției de curgere, pentru valori diferite ale criteriului Prandtl.

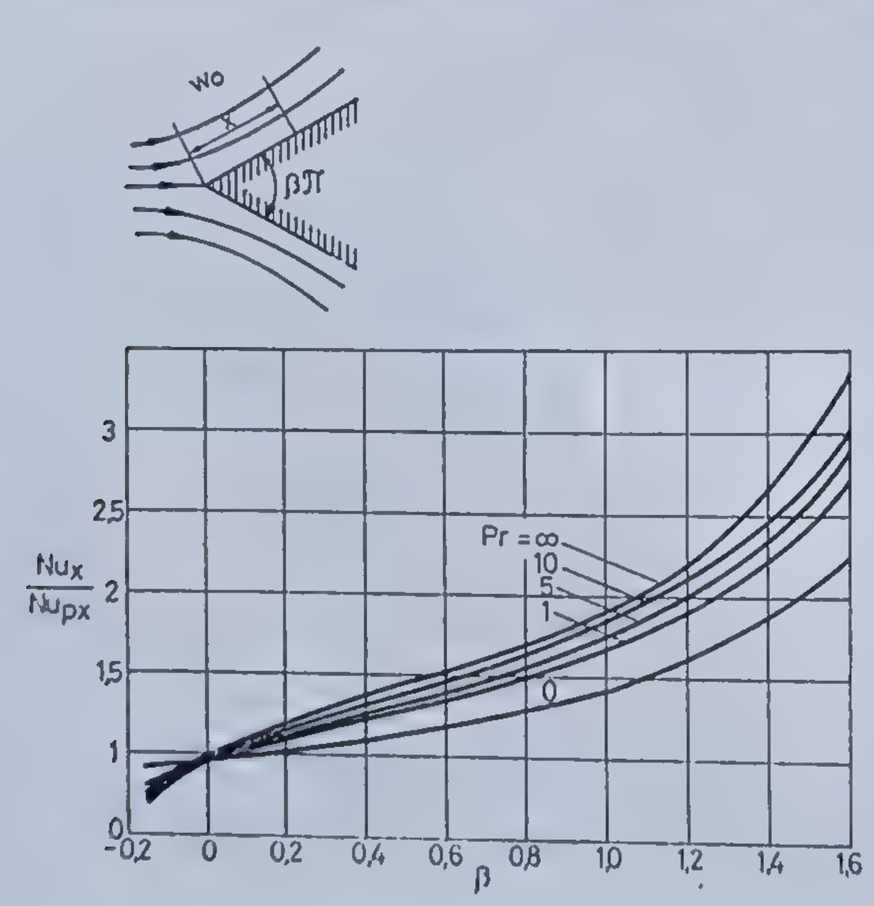


Fig. 4. Variația raportului $\mathrm{Nu}_x/\mathrm{Nu}_{px}$ cu parametrul geometric β (x este distanța de la punctul de incidență, p se referă la placă plană).

Corpuri rotunde. Curgerea fluidelor peste suprafețe solide curbe prezintă particularități (v. *Strat limită*) care influențează și transmiterea căldurii prin e. Așa cum rezultă din fig. 5, pentru cazul unui cilindru cu axul orientat perpendicular pe direcția de curgere, la valori reduse al criteriului Reynolds ($\mathrm{Re} \leqslant 5$; calculat cu diametrul cilindrului drept dimensiune caracteristică), traiectoriile particulelor de fluid rămîn atașate suprafeței solide, pe întreaga circumferință a cilindrului. Pentru $\mathrm{Re} > 5$ zona de atașare a traiectoriilor se restrînge la porțiunea de solid expusă fluidului incident. În spatele

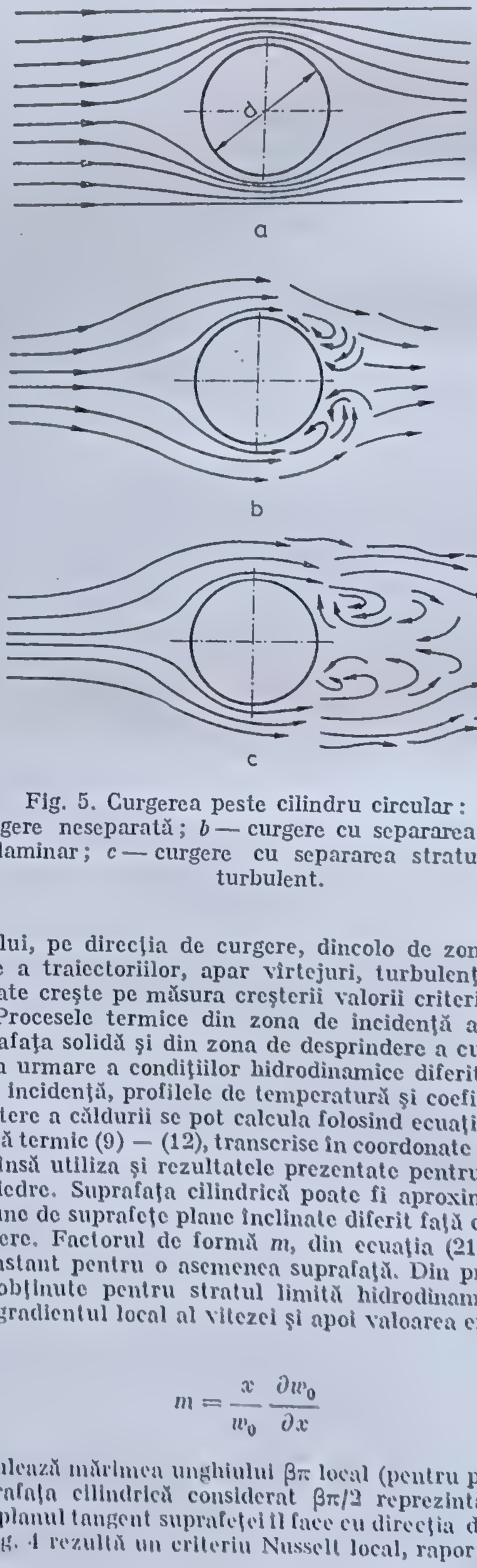


Fig. 5. Curgerea peste cilindru circular :
a — curgere neseparată ; b — curgere cu separarea stratului limită laminar ; c — curgere cu separarea stratului limită turbulent.

cilindrului, pe direcția de curgere, dincolo de zona de desprindere a traiectoriilor, apar vîrtejuri, turbulențe a căror intensitate crește pe măsura creșterii valorii criteriului Reynolds. Procesele termice din zona de incidență a fluidului pe suprafața solidă și din zona de desprindere a curgerii vor diferi ca urmare a condițiilor hidrodinamice diferite. Pentru zona de incidență, profilele de temperatură și coeficientul de transmitere a căldurii se pot calcula folosind ecuațiile stratului limită termic (9) — (12), transcrise în coordonate cilindrice. Se pot însă utiliza și rezultatele prezentate pentru curgerea peste diedre. Suprafața cilindrică poate fi aproximată cu o succesiune de suprafețe plane înclinate diferit față de direcția de curgere. Factorul de formă m, din ecuația (21), nu mai este constant pentru o asemenea suprafață. Din profilele de viteză obținute pentru stratul limită hidrodinamic se pot evalua gradientul local al vitezei și apoi valoarea exponentului m :

$$m = \frac{x}{w_0} \frac{\partial w_0}{\partial x} \tag{28}$$

Se calculează mărimea unghiului $\beta\pi$ local (pentru punctul de pe suprafața cilindrică considerat $\beta\pi/2$ reprezintă unghiul pe care planul tangent suprafeței îl face cu direcția de curgere) și din fig. 4 rezultă un criteriu Nusselt local, raportat la cri-

teriul Nusselt al plăcii plane. În fig. 6 se prezintă valori calculate și măsurate ale acestui criteriu raportat la valori ale criteriului Reynolds. Pentru zona de desprindere a curgerii, în spatele cilindrului, calculul teoretic, chiar și aproximativ, al coeficientului de transmitere a căldurii sau al criteriului

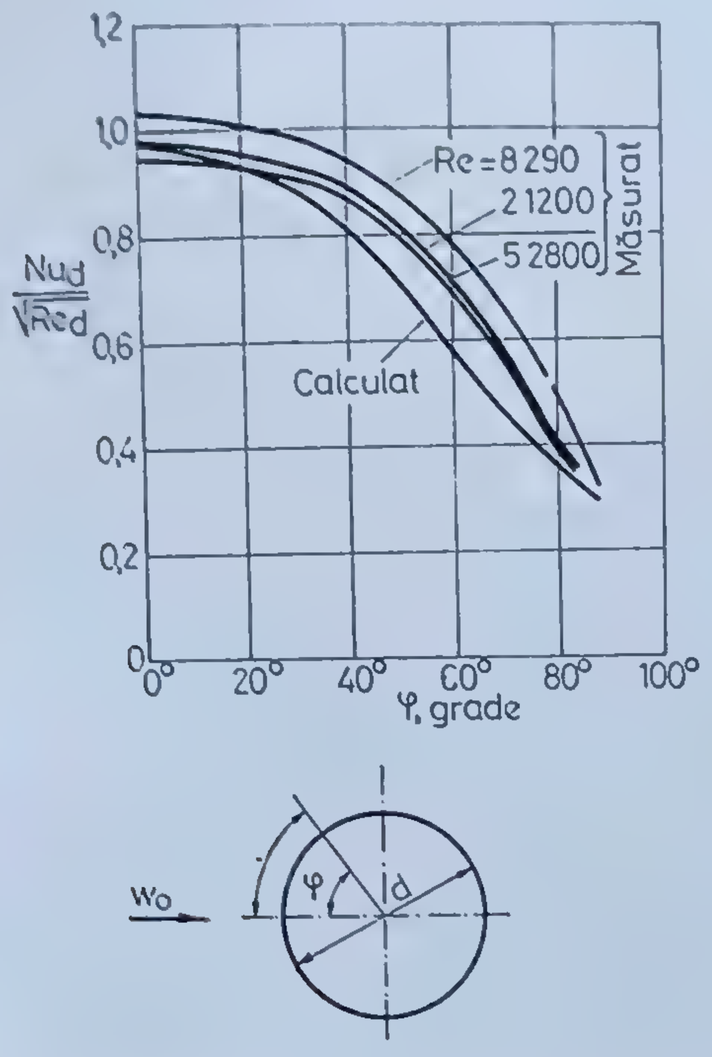


Fig. 6. Variația raportului $Nu_d/\sqrt{Re_d}$ cu unghiul φ pe suprafața unui cilindru (valori calculate și măsurate).

Nusselt este dificil. În fig. 7 *a*, *b* se prezintă valorile locale măsurate ale coeficientului de transmitere a căldurii, raportat la același coeficient mediat pentru întreaga circumferință.

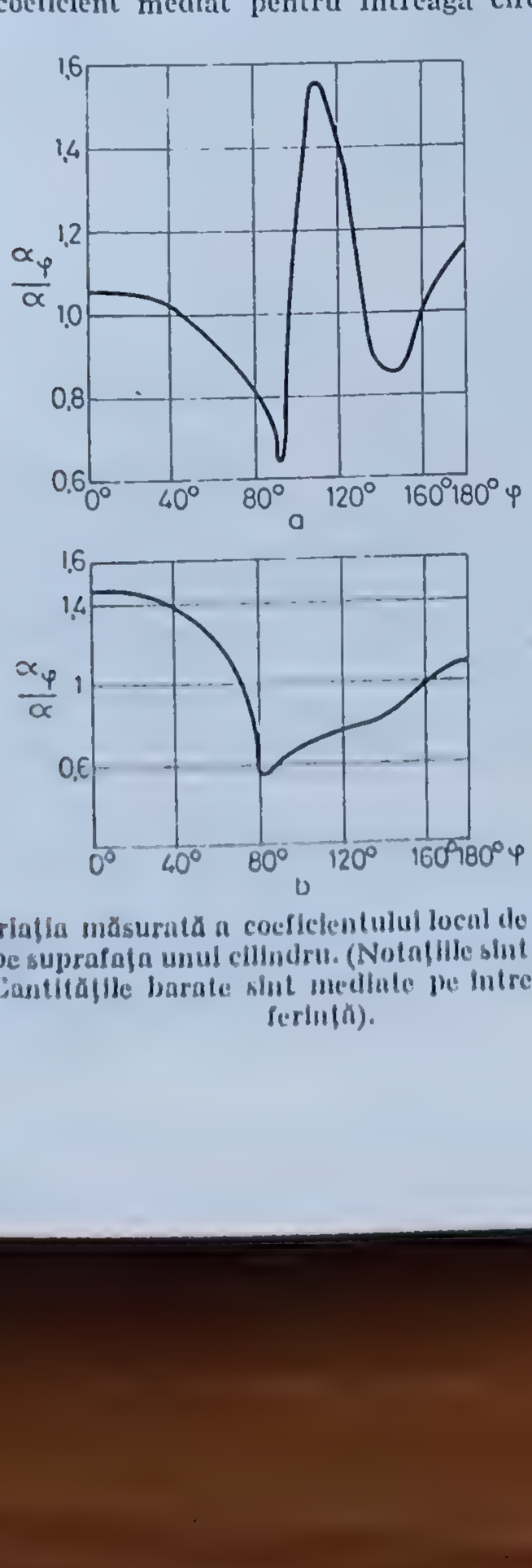


Fig. 7. Variația măsurată a coeficientului local de transmitere a căldurii pe suprafața unui cilindru. (Notațiile sînt cele folosite în fig. 6. Cantitățile barate sînt mediate pe întreaga circumferință).

Curba din fig. 7, *a* corespunde stratului limită turbulent, iar curba din fig. 7, *b*, separării stratului limită laminar. Scăderea marcată a coeficientului local de transmitere a căldurii în spatele cilindrului este consecința creșterii în grosime a stratului limită laminar (fig. 7, *b*). Minimul corespunde grosimii maxime (desprinderii traiectoriilor particulelor fluide de suprafață). Turbulența din spatele cilindrului contribuie la o creștere a coeficientului de transmitere a căldurii care, la valori mai mari ale criteriului Reynolds, devine aproximativ egal cu valorile mari din zona de incidență. Curba din fig. 7, *a* prezintă trei extreme. Primul minim corespunde tranziției de la curgerea laminară la curgerea turbulentă, în stratul limită. Turbulența provoacă imediat o creștere de cca 1,5—3 ori a coeficientului de transmitere a căldurii. Următorul minim corespunde desprinderii stratului limită turbulent. În zona vîrtejurilor din spatele cilindrului, coeficientul de transmitere a căldurii crește. Valori medii ale criteriului Nusselt pe întreaga circumferință se calculează cu relații de forma

— pentru $5 < Re < 10^3$:

$$\overline{Nu} = 0{,}5\ Re^{0,5}\ Pr^{0,38}(Pr/Pr_s)^{0,25} \qquad (29)$$

— pentru $10^3 < Re < 2 \cdot 10^5$:

$$\overline{Nu} = 0{,}25\ Re^{0,6}\ Pr^{0,38}(Pr/Pr_s)^{0,25} \qquad (30)$$

— pentru $3 \cdot 10^5 < Re < 2 \cdot 10^6$:

$$\overline{Nu} = 0{,}023\ Re^{0,8}\ Pr^{0,38}(Pr/Pr_s)^{0,25} \qquad (31)$$

Lungimea caracteristică în criteriile Nusselt și Reynolds este aici diametrul cilindrului. Presupunînd cilindrul așezat într-un recipient, de exemplu, o conductă, viteza fluidului, prezentă în criteriul Reynolds, este aceea din fluidul infinit în secțiunea de curgere cea mai îngustă dintre cilindru și peretele recipientului. Proprietățile fizice care intervin în criteriile Nu, Pr, Re sînt cele ale fluidului infinit, cu excepția celor incluse în criteriul Pr_s calculat cu valorile corespunzătoare condiției termice a suprafeței solide. Cazul analizat prezintă o extensie imediată la transferul termic în schimbătoarele de căldură multitubulare (fig. 8). Fenomenele de curgere și de transmitere a căldurii de pe primul rînd de țevi în direcția de curgere sînt similare celor descrise pentru un cilindru izolat. Ele însă influențează semnificativ procesele hidrodinamice și termice de pe următoarele rînduri de țevi. Pentru cazul dispunerii nedecalate (fig. 8, *a*), fiecare țeavă din șir este situată în zona vîrtejurilor din spatele țevii precedente. Circulația fluidului între două țevi din șir este redusă ; ea este intensă între șiruri. În cazul dispunerii decalate (fig. 8, *b*), structura circulației în jurul fiecărei țevi din șir nu se deosebește esențial de aceea a curgerii în jurul unui cilindru izolat. Există o circulație intensă a fluidului atît între țevile din același șir, cît și între șiruri. În fig. 9 se prezintă variația coeficientului de transmitere a căldurii pe suprafețele exterioare ale țevilor din fascicul, raportată la valoarea mediată a coeficientului pentru întreaga circumferință. Pentru cazul dispunerii nedecalate (fig. 9, *a*) coeficientul de transmitere a căldurii prezintă o variație cu maxim care, pentru țevile a 2-a, a 3-a etc. din șir, nu mai este situat în punctul de incidență ($\varphi = 0°$) ci în zona $40° < \varphi < 60°$, zonă în care traiectoriile particulelor de fluid desprinse de pe țeava precedentă se reatașează țevii pe care se face măsurătoarea. Curbele pentru fascicule tubulare dispuse decalat (fig. 9, *b*) sînt similare celei pentru un cilindru izolat. *Conductă cilindrică*. Profilele de viteză și temperatură la curgerea unui fluid într-o conductă circulară se dezvoltă

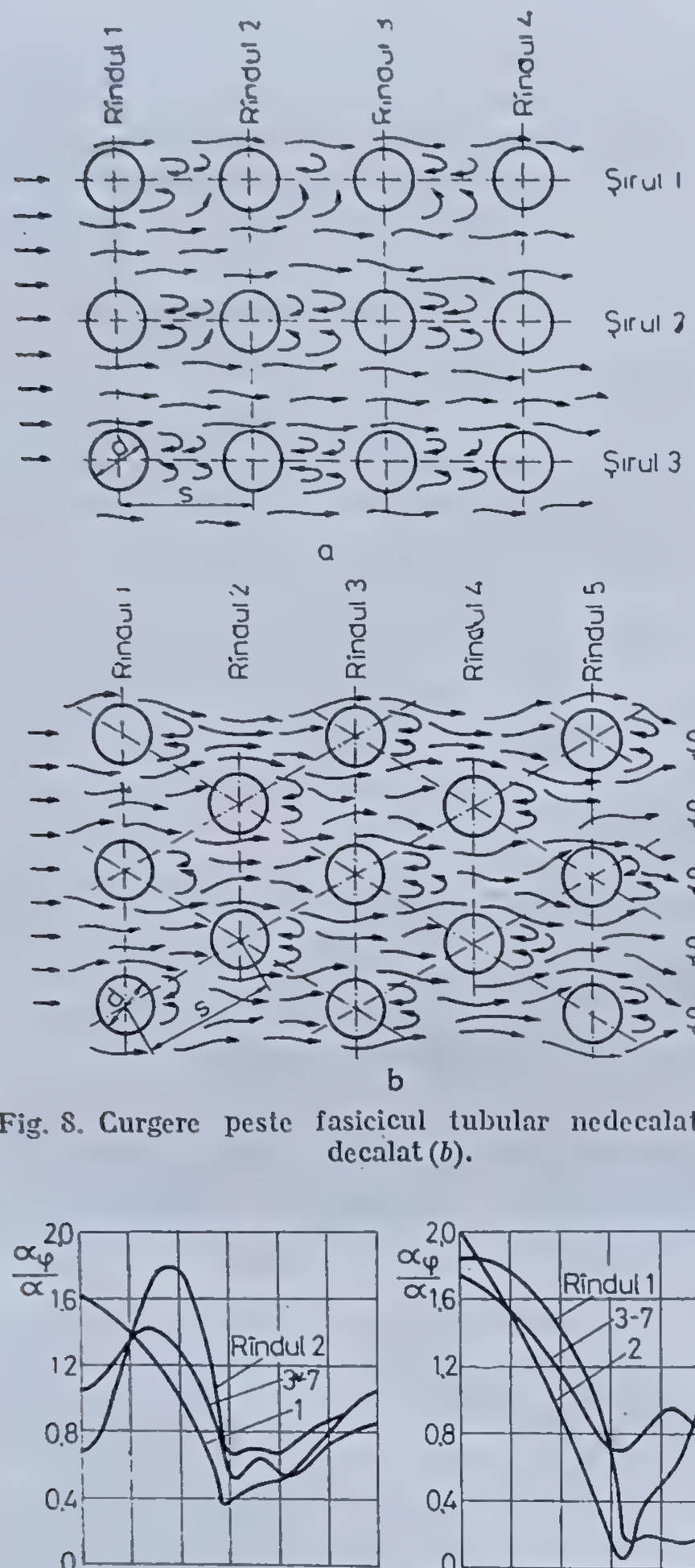


Fig. 8. Curgere peste fasicicul tubular nedecalat (*a*) și decalat (*b*).

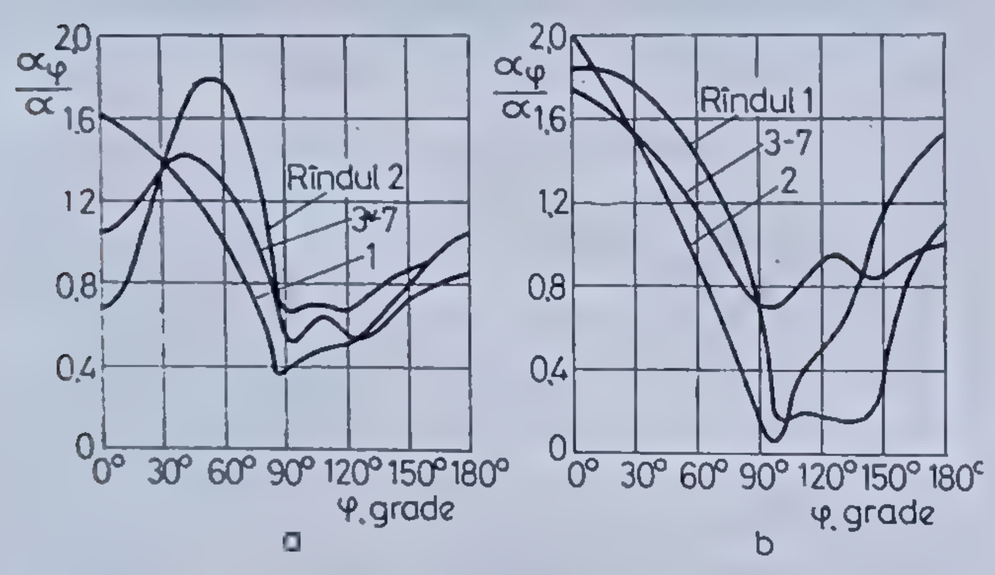


Fig. 9. Variația măsurată a coeficientului de transmitere a căldurii pe diferite rînduri ale unui fascicul tubular (fluidul folosit este aerul); Re = 14 000:
a — țevi nedecalate; *b* — țevi decalate (v. și fig. 8); α este o valoare mediată pentru întreaga circumferință a țevii.

treptat, așa cum rezultă din fig. 10. Distanța pînă la constituirea și stabilizarea profilelor depinde de proprietățile fluidului și de caracteristicile curgerii. Se consideră că pentru fluide în curgere cu Re mare, această distanță este suficient de mare pentru ca simplificările ecuațiilor generale de transfer prin c.t. pentru stratul limită termic să se poată aplica, iar rezultatele să poată fi comparate cu măsurători experimentale. Pentru simetrie cilindrică, ecuațiile modelului matematic sînt:

— ecuația de continuitate:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{1}{r}\frac{\partial (r w_r)}{\partial r} = 0 \qquad (32)$$

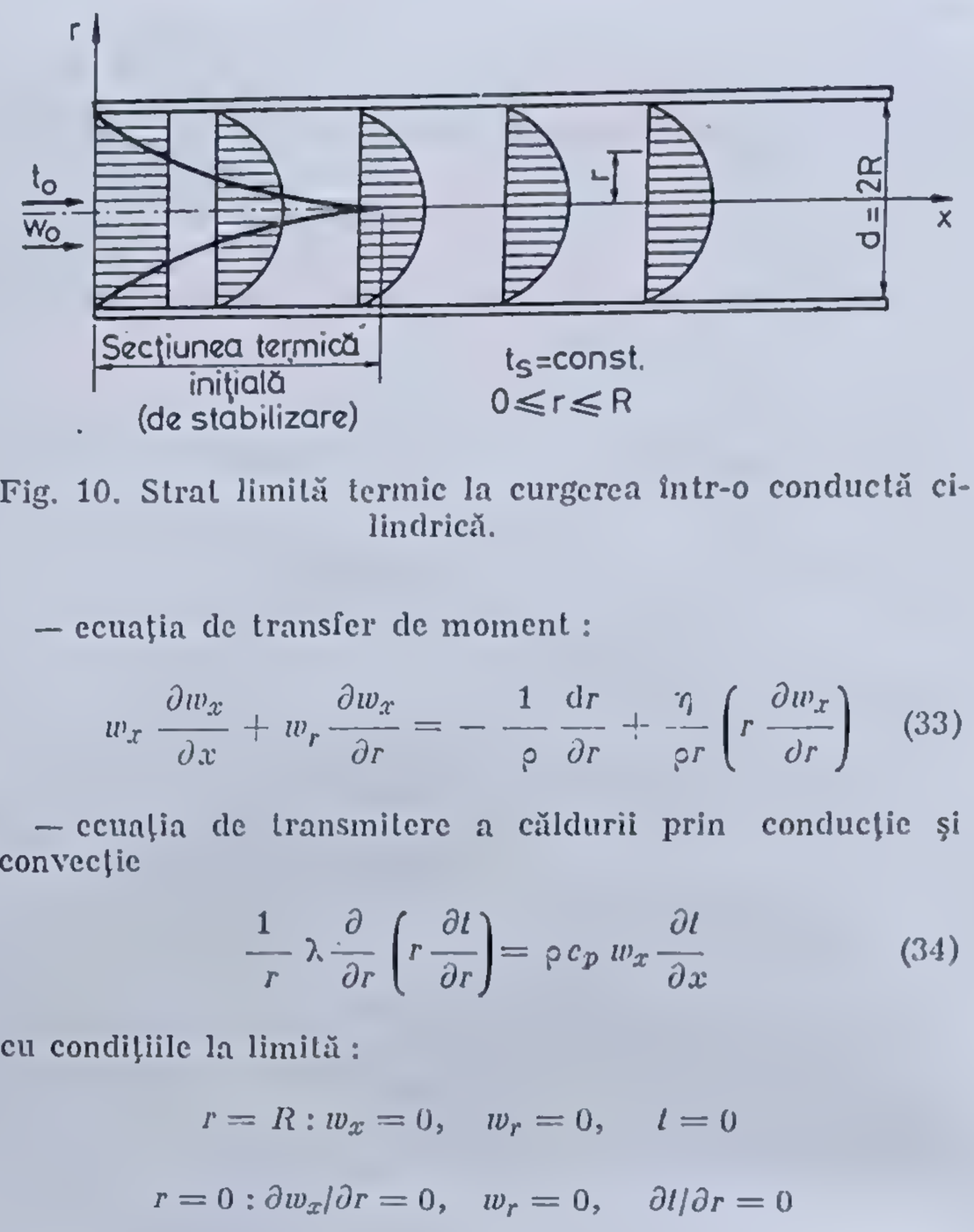


Fig. 10. Strat limită termic la curgerea într-o conductă cilindrică.

— ecuația de transfer de moment:

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_r \frac{\partial w_x}{\partial r} = -\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}r}{\partial r} + \frac{\eta}{\rho r}\left(r \frac{\partial w_x}{\partial r}\right) \qquad (33)$$

— ecuația de transmitere a căldurii prin conducție și convecție

$$\frac{1}{r}\lambda \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial t}{\partial r}\right) = \rho c_p w_x \frac{\partial t}{\partial x} \qquad (34)$$

cu condițiile la limită:

$$r = R : w_x = 0, \quad w_r = 0, \quad t = 0$$

$$r = 0 : \partial w_x/\partial r = 0, \quad w_r = 0, \quad \partial t/\partial r = 0$$

$$x = 0 : w_x = w_0, \qquad t = t_0 \qquad (35)$$

Considerînd și aici proprietățile fizice ale sistemului, invariabile cu temperatura, sînt posibile simplificări ale tratării matematice. Curgerea se face printr-o conductă circulară de rază R. Temperatura de referință a sistemului este temperatura peretelui interior al conductei, considerată constantă. În aceste ipoteze, ecuația transferului de moment se rezolvă independent. Profilul de viteze rezultat pentru curgerea laminară (v. și *Dinamica fluidului*) este

$$w_x = w_{ax}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \qquad (36)$$

unde w_{ax} denotă viteza în axul conductei. Viteza este aceeași în lungul conductei (în relația (36) nu apare coordonata x, distanța de la intrarea în conductă) dar variază parabolic pe secțiunea sa. După adimensionalizarea ecuației (34) cu notațiile $r^* = r/R$, $x^* = x/R$ și introducerea rezultatului (36), profilele de temperatură rezultă dintr-un calcul analitic-numeric. Pentru cazuri în care criteriul Prandtl este mare și variația temperaturii este concentrată într-un strat limită termic subțire, în comparație cu raza conductei, se pot face și alte simplificări. Restul fluidului, din exteriorul stratului limită păstrează proprietățile corespunzătoare temperaturii de intrare în conductă. Situația corespunde c.t. la curgerea uleiurilor foarte vîscoase. Se poate considera că stratul limită are o grosime ce crește liniar cu lungimea conductei (Levêque, 1928). Un criteriu Nusselt obținut în aceste condiții este:

$$\mathrm{Nu} = 1{,}16\left[\frac{\pi}{4}\,\mathrm{Re}_d\,\mathrm{Pr}\,\frac{d}{x}\right]^{1/3} = 1{,}16\ \mathrm{Gz}^{1/3} \qquad (37)$$

unde $d = 2R$ este diametrul conductei, iar Re_d este criteriul Reynolds raportat la acest diametru. Mărimile din paranteză definesc criteriul Graetz. Relația (37) este valabilă pentru

$Gz > 1500$. În fig. 11 este redată variația lui Nu în regiunea de intrare a conductelor, pînă la dezvoltarea completă a profilelor termice. Suficient de departe de intrarea conductei criteriul Nusselt are valoarea asimptotică $Nu = 3{,}65$.

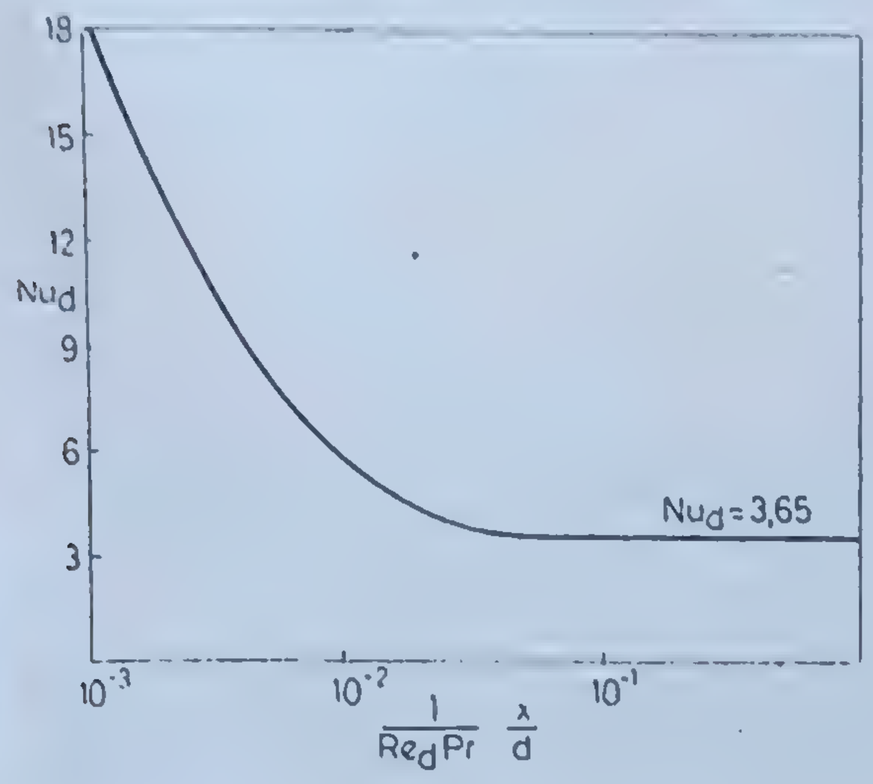


Fig. 11. Criteriul Nusselt în lungul unei conducte cilindrice.

Convecție termică în curgere turbulentă (v. *Dinamica fluidelor*).

Valorile momentane ale vitezei și temperaturii pentru curgerea turbulentă, sînt :

$$w = \bar{w} + w' \tag{38}$$

$$t = \bar{t} + t'$$

Cantitățile barate sînt valori medii ; lor li se adaugă fluctuații care fac ca procesul de transfer prin c.t. să depindă de factorul timp. Ecuația stratului limită termic, pentru curgerea peste o placă plană a unui fluid cu proprietăți independente de temperatură, este :

$$\rho c_p \left(\frac{\partial \bar{t}}{\partial \tau} + \bar{w}_x \frac{\partial \bar{t}}{\partial x} + \bar{w}_y \frac{\partial \bar{t}}{\partial y} \right) = \lambda \frac{\partial^2 \bar{t}}{\partial y^2} - \rho c_p \frac{\partial}{\partial y} \overline{(t' w'_y)} \tag{39}$$

în care ultimul termen reprezintă contribuția fluctuațiilor datorate turbulenței, la transmiterea căldurii.Fluxul termic total pe direcția y, perpendiculară pe placă și deci și pe direcția de curgere, va fi suma fluxurilor datorate conducției și turbulenței :

$$q = -\lambda \frac{d\bar{t}}{dy} - \rho c_p \overline{t' w'_y} \tag{40}$$

Ecuația (30) poate fi integrată dacă se dispune de informații mai detaliate despre ultimul termen. Introducînd o difuzivitate termică de turbulență (ε_t ; Boussinesq), fluxul termic total devine :

$$q = -\lambda \frac{d\bar{t}}{dy} - \rho c_p \varepsilon_t \frac{d\bar{t}}{dy} \tag{41}$$

Raportul între difuzivitățile de turbulență pentru transferul de moment (v. *Dinamica fluidelor*) și pentru transmiterea căldurii definește criteriul Prandtl de turbulență $Pr_t = \varepsilon_m/\varepsilon_t$; se presupune că turbulența contribuie în aceeași măsură și prin același mecanism atît la transferul de moment, cît și la cel termic (analogia Reynolds) și deci $Pr_t = 1$. Pe baza acestor simplificări și presupunînd temperatura suprafeței solide constantă, se obține „profilul universal de temperatură" :

$$T^* = \int_0^{y^*} \frac{dy^*}{\frac{1}{Pr} + \frac{\varepsilon_m}{\frac{\eta}{\rho} Pr_t}} \tag{42}$$

Reprezentînd grafic relația (42) se obțin profilele din fig. 12. Semnificația variabilelor este :

$$T^* = \frac{(t_s - t)\ \rho c_p \sqrt{\tau_w/\rho}}{q} \tag{43}$$

$$y^* = \frac{\rho y}{\eta} \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \tag{44}$$

cu fluxul termic dat de o relație de tipul (41). În regiunile în care curbele din fig. 12 devin practic orizontale, transferul turbulent este predominant. Aceste regiuni sînt cu atît mai apropiate de perete cu cît Pr crește. Pentru valori mari ale

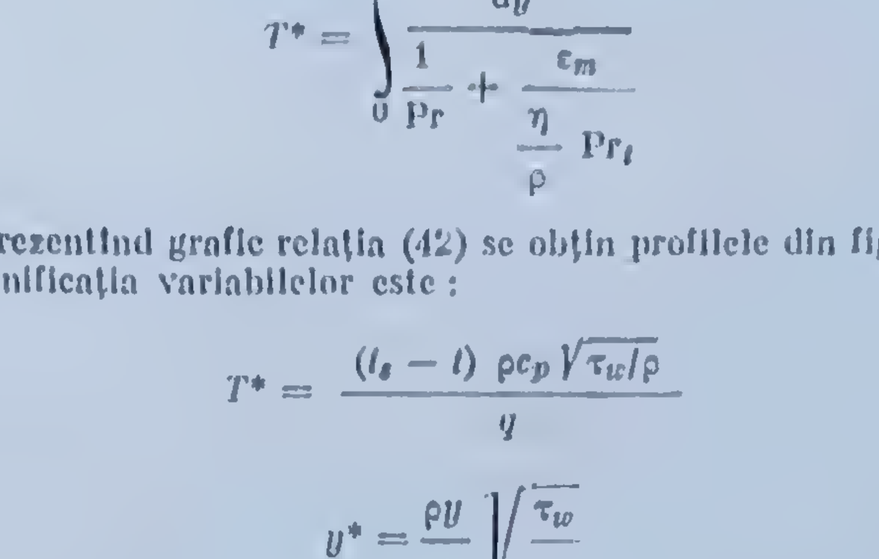


Fig. 12. Profil universal de temperatură.

criteriului Prandtl, criteriul Nusselt, într-o conductă, în zona în care profilele termice sînt orizontale (suficient de departe de intrarea în conductă), rezultă din relația

$$Nu = \frac{0{,}218}{\pi} \sqrt{\lambda_f}\, Re\, Pr^{1/4} \tag{45}$$

obținută utilizînd „profilul universal de temperatură" (42)

Pentru alte geometrii decît cele prezentate v. și *Transfer termic*.

Convecție forțată la viteze mari.

Termodinamica fenomenului este complicată aici de valorile mari ale energiilor cinetică și internă ale fluidului, ele putîndu-se converti una în cealaltă. Prin viteze mari se înțeleg valori apropiate sau depășind viteza sunetului în fluidul respectiv. Simplificări, cum sînt proprietăți ale fluidului independente de temperatură, valori ale criteriului Prandtl egale cu unitatea, conduc la relații de tipul (24). Coeficientul de transmitere a căldurii poate fi calculat din fluxul termic de la suprafața solidului în contact cu fluidul în mișcare

$$q_s = \alpha(t_s - t_r) \tag{46}$$

unde t_r este temperatura de recuperare, pe care ar căpăta-o peretele solid dacă ar fi expus aceluiași curent de fluid, dar în absența convecției ($q_s = 0$). Temperatura de recuperare este caracterizată de factorul de recuperare r, a cărui definiție este

$$r = \frac{t_r - t_0}{t_0^0 - t_0} \tag{47}$$

t_0 fiind temperatura fluidului infinit. Pentru $0{,}25 < \mathrm{Pr} < 10$

$$r \approx \sqrt{\mathrm{Pr}} \tag{48}$$

Pentru strat limită turbulent, se găsește experimental:

$$r \approx \sqrt[3]{\mathrm{Pr}} \tag{49}$$

Cunoașterea lui r implică cunoașterea lui t_r și deci a coeficientului de transmitere a căldurii.

Transfer convectiv în fluide cu proprietăți dependente de temperatură

Procese termice care au loc în uleiuri, săruri topite sau în instalațiile energetice nucleare sînt exemple practice din această categorie de fenomene. Ecuațiile matematice ale sistemului fizic sînt deduse din relațiile generale (1, 2, 4) considerînd existența unui echilibru termodinamic local, explicat anterior. Ecuațiile de curgere și de transmitere a căldurii nu mai pot fi rezolvate independent. Tratările teoretice prezintă interes limitat. Mărimi caracteristice ale procesului (coeficienții de transmitere a căldurii, de exemplu) sînt deduse din ecuații criteriale (v. *Transfer termic*).

Probleme speciale de transfer termic convectiv.

C.t. *în metale lichide.* Metalele în stare lichidă sînt caracterizate de valori reduse ale criteriului Prandtl (cca 0,005—0,03) ceea ce face ca ponderea conducției la procesul convectiv să fie importantă. La curgerea prin conducte, de exemplu, soluțiile prezentate anterior nu se pot aplica datorită unui transfer conductiv însemnat în direcția de curgere. Stratul limită termic este de grosime mai mare decît stratul limită hidrodinamic. Analiza teoretică a dus, pentru curgerea peste suprafețe plane, la relații criteriale pentru calculul criteriului Nusselt local (x este distanța de la punctul de incidență pe placă)

$$\mathrm{Nu}_x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\mathrm{Re}_x \mathrm{Pr}} \tag{50}$$

valabilă pentru valori Pr ce se apropie de zero. Îndeplinirea condiției:

$$\mathrm{Re}_x \mathrm{Pr} > 50 \tag{51}$$

permite neglijarea conducției axiale. Condiția (51) nu se poate aplica punctului de incidență a fluidului pe placă. În fig. 13

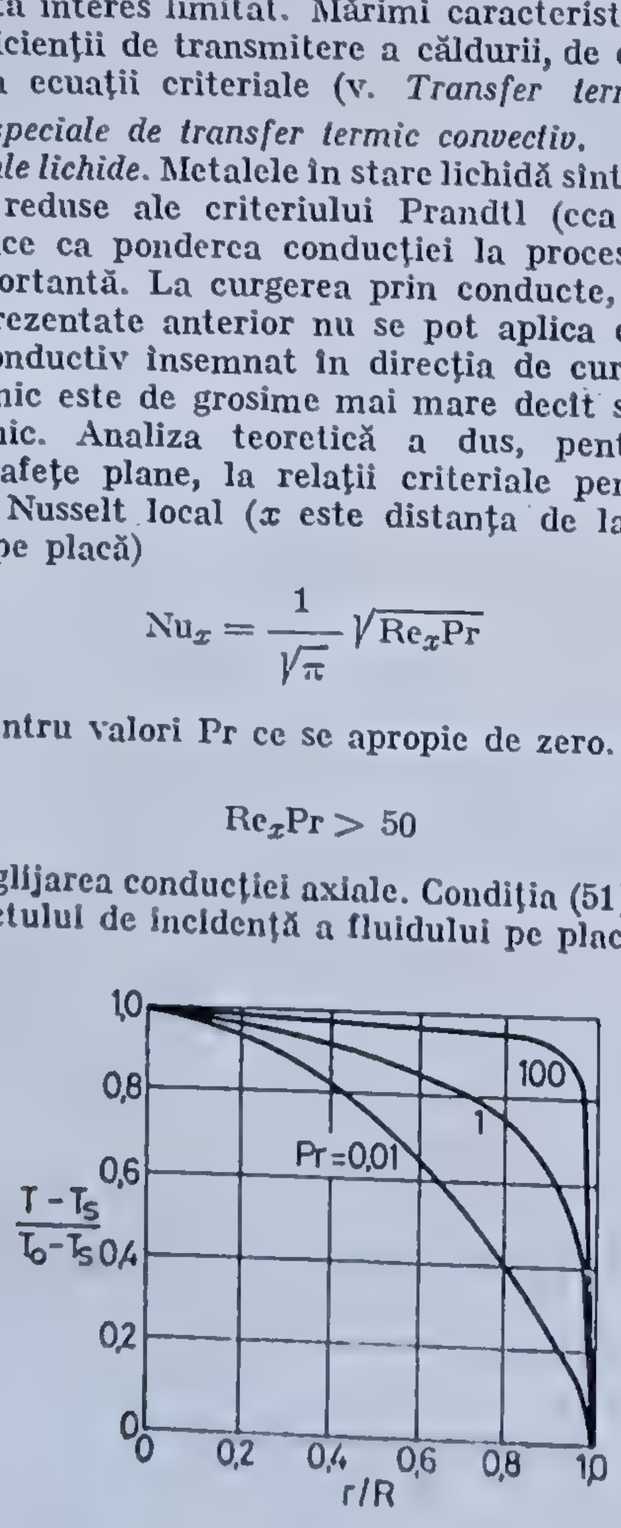


Fig. 13. Profile termice radiale, în conducte circulare, pentru fluide caracterizate de diferite valori ale criteriului Prandtl.

se prezintă variația temperaturii în secțiunea transversală a unei conducte cilindrice de rază R, pentru diferite valori ale criteriului Prandtl, la curgerea turbulentă. Cazul $\mathrm{Pr} = 0{,}01$ corespunde metalelor lichide. Problema **c.t.** în metale lichide prezintă interes datorită folosirii acestor substanțe pentru procese de schimb termic, în industrie. Punctele lor ridicate de topire și de fierbere le face utilizabile în domeniul temperaturilor ridicate, păstrînd pentru presiune valori moderate.

Răcirea în film. Pentru protejarea suprafețelor solide de curenții fierbinți de gaze (cazul cuptoarelor, camerelor de combustie, rachetelor, turbinelor cu gaze etc.) au fost dezvoltate diverse tehnici (fig. 14). În fig. 14, *a* este prezentat procesul obișnuit de răcire (schimb termic între două fluide despărțite de o suprafață impermeabilă ambelor), insuficient în cazurile menționate. Pereții poroși sau perforați permit accesul pe suprafețele aflate în contact cu gazele fierbinți a unui film protector de fluid răcitor. O structură adecvată a peretelui permite constituirea unui film de grosime constantă (fig. 14, *c*). În cazul folosirii unui lichid, efectul răcitor este amplificat de evaporarea acestuia.

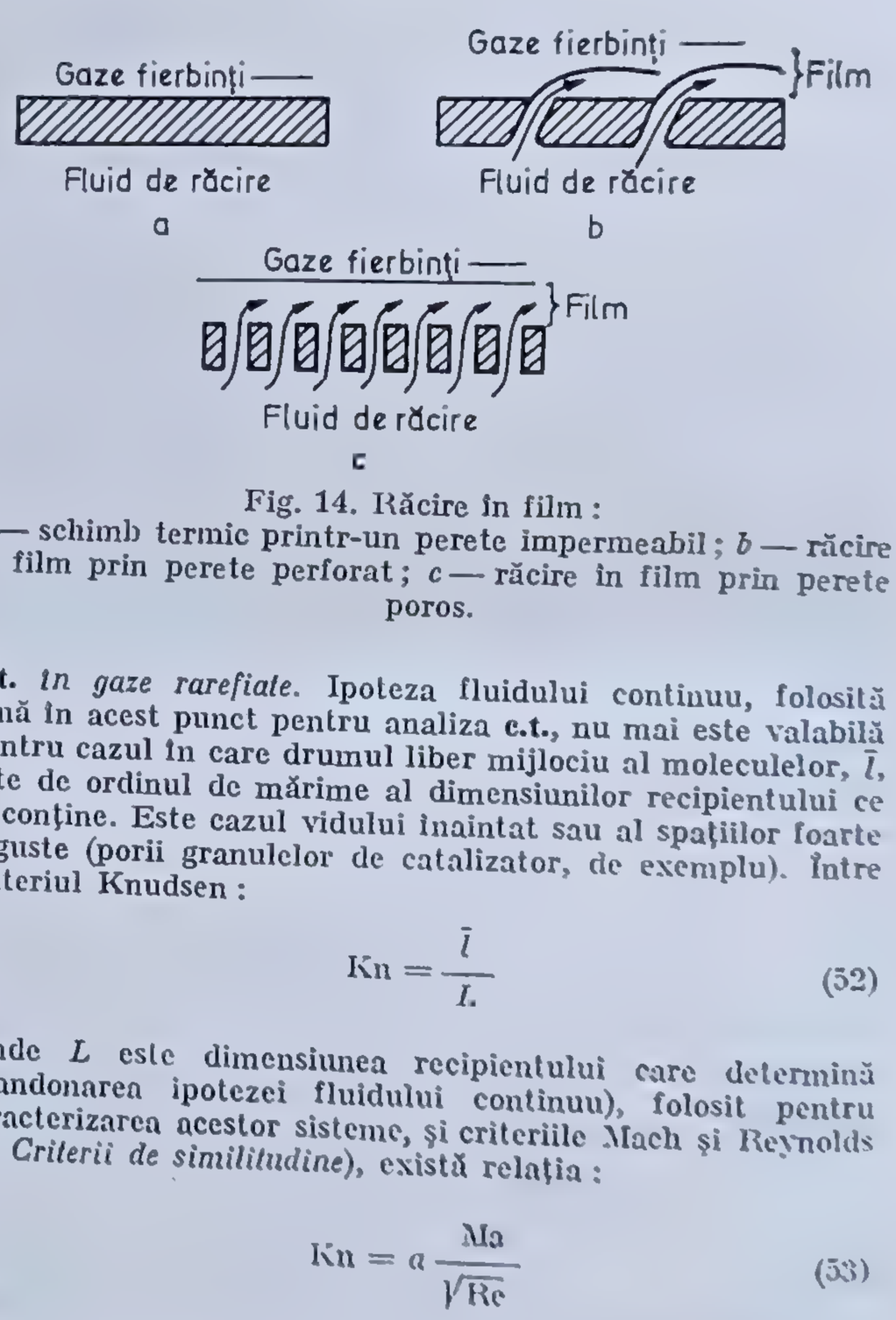


Fig. 14. Răcire în film:
a — schimb termic printr-un perete impermeabil; *b* — răcire în film prin perete perforat; *c* — răcire în film prin perete poros.

C.t. *în gaze rarefiate.* Ipoteza fluidului continuu, folosită pînă în acest punct pentru analiza **c.t.**, nu mai este valabilă pentru cazul în care drumul liber mijlociu al moleculelor, $\bar{l}$, este de ordinul de mărime al dimensiunilor recipientului ce le conține. Este cazul vidului înaintat sau al spațiilor foarte înguste (porii granulelor de catalizator, de exemplu). Între criteriul Knudsen:

$$\mathrm{Kn} = \frac{\bar{l}}{L} \tag{52}$$

(unde L este dimensiunea recipientului care determină abandonarea ipotezei fluidului continuu), folosit pentru caracterizarea acestor sisteme, și criteriile Mach și Reynolds (v. *Criterii de similitudine*), există relația:

$$\mathrm{Kn} = a \frac{\mathrm{Ma}}{\sqrt{\mathrm{Re}}} \tag{53}$$

unde a este o constantă numerică (pentru gaze diatomice, $a = 1{,}48$). Tratarea fluidului ca un mediu continuu este posibilă în domeniul:

$$\frac{\mathrm{Ma}}{\sqrt{\mathrm{Re}}} = \frac{\mathrm{Kn}}{a} < 0{,}01 \tag{54}$$

iar ca mediu discret (molecule libere) în domeniul:

$$\frac{\mathrm{Ma}}{\sqrt{\mathrm{Re}}} = \frac{\mathrm{Kn}}{a} > 10 \tag{55}$$

între cele două domenii există o zonă de tranziție. În cazul îndeplinirii condiției (55), transferul termic este rezultatul unui schimb energetic între moleculele fluidului și suprafața solidă. La ciocnirea (incidență plus reflexie) unei molecule cu peretele, se produce un schimb termic care este considerat complet dacă durata de reținere a moleculei pe suprafață este comparativ mare în raport cu perioada de vibrație a moleculelor suprafeței solide. Măsura în care acest schimb termic este sau nu complet este caracterizată de coeficientul de acomodare :

$$\gamma_a = \frac{E_{im} - E_0}{E_{im} - E_p}\,;\ \gamma_a \in (0,1) \tag{56}$$

în care E_{im} este energia medie a unei molecule incidente, E_0 — energia moleculei reflectate, E_p — energia unei molecule corespunzătoare temperaturii peretelui. Numărătorul este o măsură a energiei efectiv schimbate în decursul ciocnirii, iar numitorul reprezintă cantitatea maximă de energie ce poate fi schimbată. Deoarece între energia și temperatura unui agregat molecular există o relație de simplă proporționalitate ($E = kt$, în care k este constanta lui Boltzmann, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1}), coeficientul de acomodare poate fi scris și sub forma :

$$\gamma_a = \frac{T_{im} - T_0}{T_{im} - T_p} \tag{57}$$

indicii având semnificația exprimată anterior. Calitativ, profilele de viteză și temperatură în fluid prezintă un salt la perete (cazul plăcii plane este ilustrat în fig. 15) datorită numărului redus sau chiar absenței ciocnirilor dintre molecule. Viteza moleculelor lîngă perete este diferită de zero. În urma

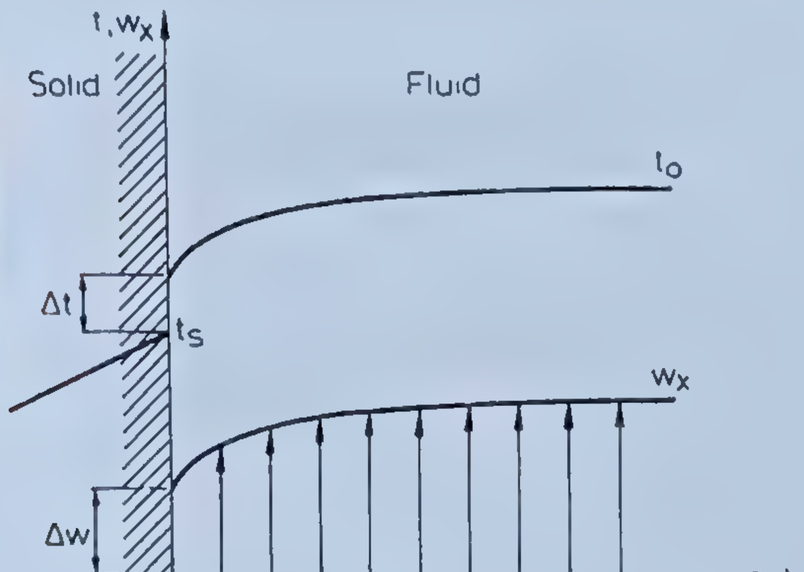


Fig. 15. Transfer termic în gaze rarefiate.

ciocnirilor cu suprafața solidă, moleculele sînt reflectate fără o direcție preferențială, valoarea medie a vitezei, atît pentru moleculele incidente, cît și pentru cele reflectate este nulă. Saltul termic este explicat asemănător. Energia moleculelor lîngă perete are o valoare diferită de media energiilor moleculelor reflectate. Pentru calculul coeficientului de transmitere a căldurii se folosesc relații criteriale de forma

$$\mathrm{Nu} = \frac{\mathrm{Nu}^\circ}{1 + \mathrm{Nu}^\circ k\,\mathrm{Kn}} \tag{58}$$

unde Nu° este criteriul Nusselt calculat pentru fluidul considerat continuu, iar k este o constantă experimentală. Se observă că valori mici ale criteriului Knudsen apropie valorile lui Nu de Nu°.

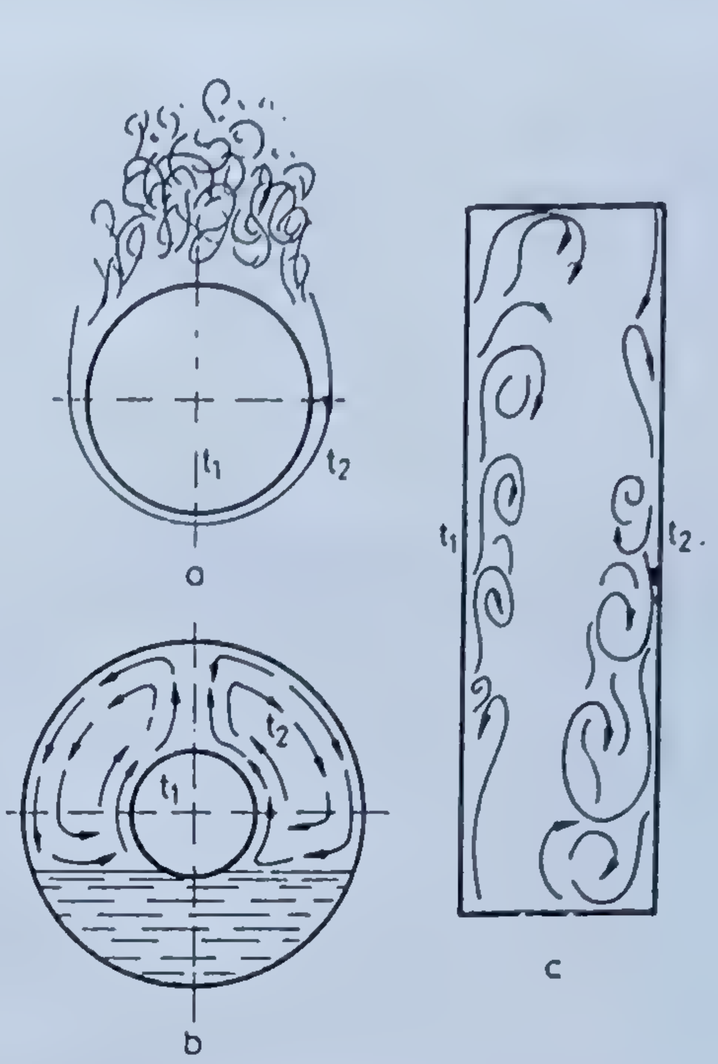


Fig. 16. Convecție naturală :
a — în exteriorul unei conducte circulare ; *b* — în spațiul inelar dintre două conducte ; *c* — între doi pereți verticali.

Transmiterea căldurii prin convecție liberă (naturală). Fenomenul se datorește deplasării fluidului între zone de temperaturi diferite, ca urmare a unor forțe născute în fluid. Cîmpul gravitațional provoacă mișcarea porțiunilor de fluid datorită densității diferite a acestuia, la temperaturi diferite. Forțele centrifuge și Coriolis explică unele particularități ale transmiterii căldurii în regim de **c.t.** liberă, în turbinele cu gaze. Interacțiunile între cîmpurile electromagnetice și fluide induc, de asemenea, curenți de convecție care transportă și energie termică. Efectul forțelor gravitaționale (cauzele obișnuite ale **c.t.** libere și singurele detaliate în continuare) este prezent și în fenomenele de **c.t.** forțată. Există deci întotdeauna o suprapunere a **c.t.** libere peste **c.t.** forțată. Deoarece acțiunea forțelor gravitaționale, în cazurile uzuale de **c.t.** forțată este considerabil mai redusă decît efectul unei pompe sau al unui amestecător, în aceste cazuri contribuția **c.t.** libere la transmiterea căldurii se neglijează. Proprietățile fluidelor în **c.t.** liberă pot fi considerate constante, cu excepția densității, care provoacă fenomenul. Pentru diferențe mici de densitate

$$\Delta\rho = \beta_v \rho \Delta t \tag{59}$$

unde β_v este coeficientul de dilatare cubică a fluidului (K^{-1}). Analiza ecuațiilor de transfer de moment și de transfer de căldură pentru **c.t.** liberă (ecuații de forma (1), (2), (4)) conduce la următoarele criterii de similitudine caracteristice fenomenului :

— criteriul Grashof

$$\mathrm{Gh} = g l^3 \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^2 \beta_v \Delta t = \mathrm{Fr}(\mathrm{Re})^2 \beta_v \Delta t \tag{60}$$

include și criteriul hidrodinamic Froude care, în cazurile de **c.t.** liberă nu poate fi neglijat. Produsul $\beta_v \Delta t$ exprimă cauza care produce deplasarea liberă a fluidului ;

— criteriul Rayleigh

$$\mathrm{Ra} = \mathrm{Gr}\,\mathrm{Pr} \tag{61}$$

este utilizat adesea în locul criteriului Grashof, îndeosebi atunci cînd $\mathrm{Pr} > 5$, cînd curgerea și transmiterea căldurii

depind în măsură neînsemnată de acest criteriu. Deoarece în **c.t.** liberă este dificil de definit o viteză care să poată permite calculul criteriului Reynolds, acesta nu este folosit. Criteriul Nusselt va fi o funcţie de criteriile Rayleigh şi Prandtl sau de Grashof şi Prandtl.

Pentru plăci plane verticale, analiza teoretică duce la o ecuaţie criterială de forma

$$Nu = \frac{0{,}508\ Pr^{1/4}}{(0{,}952 + Pr)^{1/4}} \sqrt[4]{Ra} \qquad (62)$$

care este verificată experimental. Curenţii de convecţie dezvoltă pe suprafeţele solide straturi limită care la început sînt laminare dar, la anumite distanţe de punctul de incidenţă, devin turbulente.

C.t. liberă în spaţii închise (de exemplu, între pereţii paraleli apropiaţi ai unei incinte) prezintă interes pentru ingineria chimică. Pentru **c.t.** liberă între doi pereţi orizontali există două situaţii posibile (fig. 17):

1) suprafaţa superioară este mai caldă. O dată stratificat în zone dense reci (vecine plăcii inferioare) şi mai puţin dense, calde (vecine plăcii superioare), fluidul rămîne imobil. Transmiterea căldurii se produce numai prin conducţie şi, eventual, radiaţie;

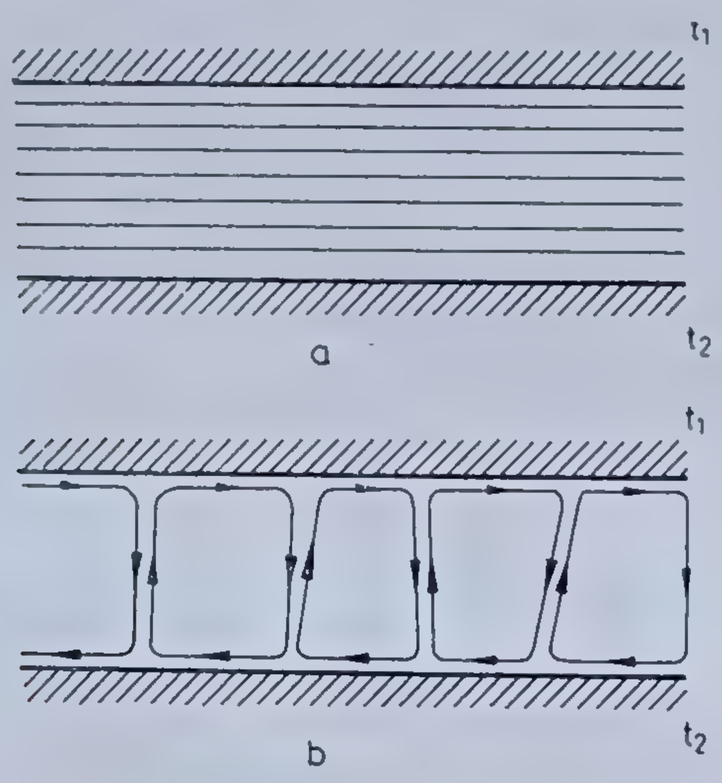


Fig. 17. Transmiterea căldurii prin convecţie liberă între doi pereţi plani, orizontali:
$a - t_1 > t_2$; $b - t_1 < t_2$.

2) suprafaţa superioară rece. În acest caz se formează şi se menţin curenţi de convecţie între plăci. Structura fluidului este celulară, asemănătoare unui fagure (celule Bénard). Aceste celule îşi păstrează un timp identitatea. Astfel se explică, printre altele, structura celulară a unor straturi de lacuri sau vopsele. La valori ale criteriului $Ra > 47\,000$, curgerea devine turbulentă şi structura regulată a fluidului nu se mai păstrează. Pentru aspecte practice legate de transmiterea căldurii prin **c.t.** liberă v. *Transfer termic*.

Notaţii:

x, y, z, r	— coordonate
w	— viteză, $m\ s^{-1}$
p	— presiune, Pa
g_x, g_y, g_z	— componentele forţei de inerţie în ecuaţia Navier-Stokes
t, T	— temperatură, K
a	— difuzivitate termică $m^2 s^{-1}$
q	— flux termic, $W\ m^{-2}$
l	— drum liber mijlociu, m
l_0, L	— lungimi caracteristice, m
c_p	— căldură specifică
ρ	— densitate, $kg\ m^{-3}$
τ	— timp, s
τ_w	— efort tangenţial la suprafaţa solidului, Pa
ν	— viscozitate cinematică, $m^2 s^{-1}$
α	— coeficient de transfer termic, $W\ m^{-2} K^{-1}$
η	— viscozitate, Pa s
λ	— conductivitate termică, $W\ m^{-1} K^{-1}$
$\varepsilon_t, \varepsilon_m$	— difuzivităţi de turbulenţă pentru transferul termic şi de moment
β_v	— coeficient de expansie volumică, K^{-1}

Bibl.: Bird, R. B., Stewart, W. E. şi Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960; Eckert, E. R. G. şi Drake, R. M., *Analysis of Heat and Mass Transfer*, Mc-Graw-Hill, New-York, 1972; Isacenko, V. P., Osipova, V. A. şi Sukomel, A. S., *Heat Transfer*, Mir, Moskva, 1975; Iordache, O. şi Smighelschi, O., *Ecuaţiile fenomenelor de transfer de masă şi căldură*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981; Bratu, Em. A., *Operaţii unitare în ingineria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

CONVERSIA ENERGIEI, transformarea sursei de energie primară în energie utilă.

Introducere. Energia termică, energia mecanică şi energia electrică sînt principalele forme de energie folosite de omul contemporan. Pentru a le produce, se recurge la energia nucleară, la cea solară (derivată din cea nucleară) şi la energia chimică a combustibililor şi a altor substanţe. Energia nucleară se întîlneşte în dezintegrarea radioactivă (de exemplu $^3_1H \rightarrow {}^3_2He + \beta^- + 1{,}5 \cdot 10^4$ eV), în fisiunea nucleară (de exemplu $^{235}_{92}U + {}^1_0n \rightarrow {}^{94}_{38}Sr + {}^{140}_{54}Sc + 2\,{}^1_0n + 2 \cdot 10^8$ eV) şi în fuziunea nucleară (de exemplu $^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^3_2He + {}^1_0n + 3{,}2 \cdot 10^6$ eV). Energia solară îşi are originea în fuziunea proton + carbon sau proton + azot şi ea constituie o sursă primară de energie pentru procesele vitale de pe pămînt. Vegetaţia şi, deci cărbunele şi ţiţeiul, au la bază fotosinteza, în cursul căreia CO_2 şi H_2O sînt convertite în oxigen, grăsimi, proteine, zahăr, amidon şi alţi hidraţi de carbon, în prezenţa clorofilei. Energia solară se găseşte înmagazinată sub formă de energie chimică şi în combustibilii fosili, a căror ardere în termocentrale constituie, din păcate deocamdată, principala cale ($\sim 80\,\%$) de producere a energiei utilizate în economia contemporană; prin arderea combustibililor rezultă căldură (şi lumină). Căldura astfel degajată se poate transfera apei care se evaporă. Travaliul de expansiune a aburului (fluid motor) este utilizat pentru a acţiona o turbină (efect mecanic), care, la rîndul ei, pune în mişcare un generator, producînd, în final, energie electrică. Rolul combustibilului fosil poate fi preluat şi de o altă sursă de căldură, de exemplu, energia nucleară dintr-un reactor sau centrală nuclear-electrică (CNE). Deoarece între sursa de energie (combustibil fosil sau nuclear) şi energia produsă există etape intermediare, printre care şi una termică, o asemenea tehnologie se numeşte indirectă şi este limitată la eficienţe mai mici. Există şi căi directe de conversie a sursei de energie în energie utilă. În majoritatea cazurilor energia utilă este energia electrică, uşor de generat, uşor de transportat, controlabilă şi maniabilă. În figura 1 s-au reprezentat resursele folosite în producţia energiei electrice (energie utilă) pe diverse căi, indirecte şi directe, iar în figura 2 căile, reversibile, de conversie între principalele forme de energie. Filierele directe au randamente superioare, nu recurg la părţi mobile, sînt silenţioase şi nu sînt poluante. De aceea, în ultima vreme li se acordă o importanţă din ce în ce mai mare. Deoarece combustibilii fosili s-au format de-a lungul erelor geologice (viteză invers proporţională cu $\sim 10^8$ ani), iar viteza de consumare a lor este cu vreo 6 ordine de mărime mai mare (într-un interval de ordinul sutelor de ani am ajuns în preajma epuizării lor), regenerarea nu poate fi concepută. De aceea, combustibilii fosili nu reprezintă o sursă care să-şi păstreze ponderea actuală

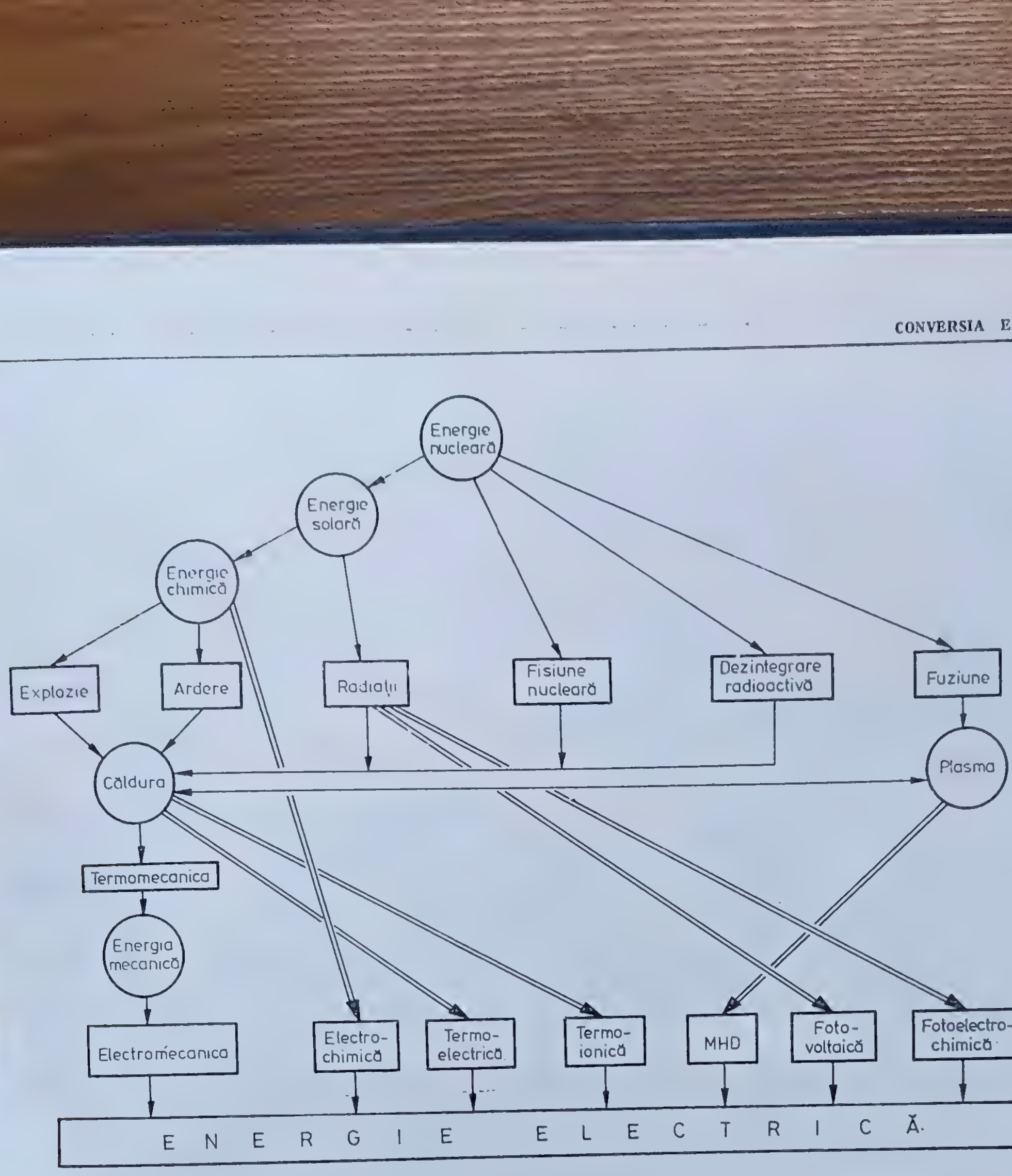


Fig. 1. Filiere directe (⇒) și indirecte (→) de conversie a energiei. Forma de energie este înscrisă în cerc, iar filiera în dreptunghi.

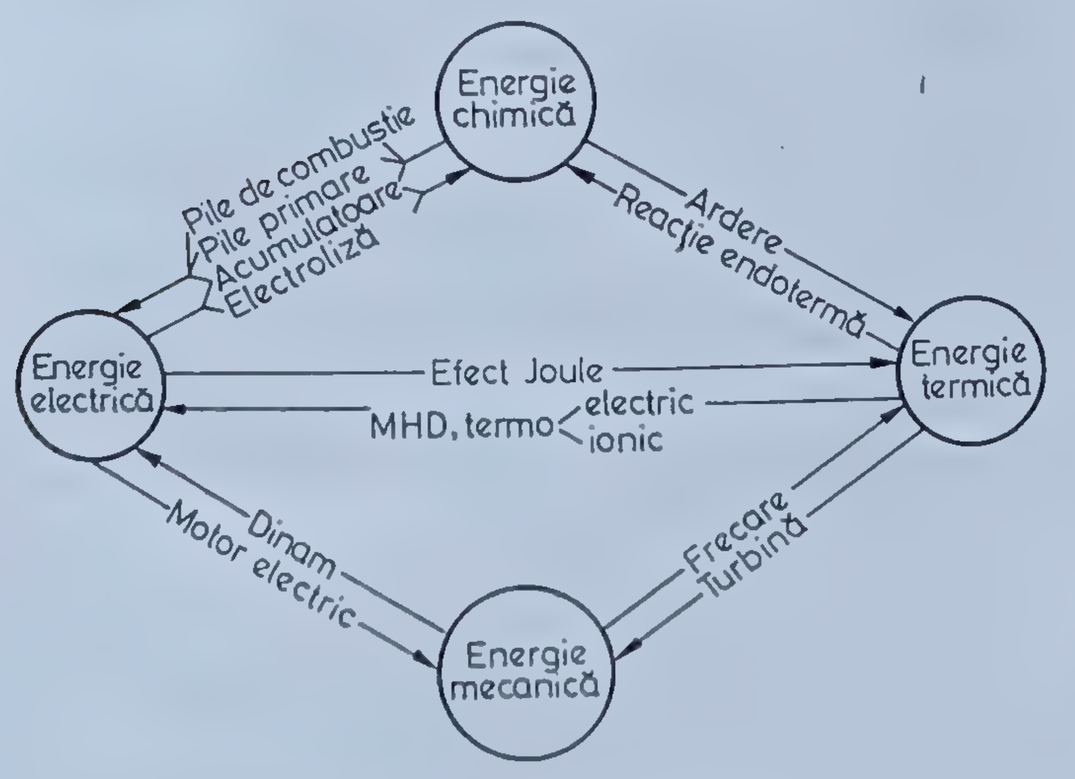


Fig. 2. Căi reversibile de conversie a principalelor forme de energie.

a aportului, în balanța producției mondiale de energie, și în următorii ani. Zăcămintele ușor accesibile și ușor exploatabile de combustibili fosili se vor epuiza în următoarele decenii (cărbunii în următoarele secole) și, de aceea, noua strategie adoptată în producția de energie recomandă petrochimizarea (țiței, gaze naturale) și carbochimizarea (cărbuni) și nu arderea lor în generatoare convenționale (centrale termice) de energie. Pe lîngă randamentul mult mai mic, arderea combustibililor fosili se soldează cu poluarea masivă a mediului ambiant ($86 \cdot 10^6$ tone de noxe rezultate numai de la eșapamentele automobilelor convenționale, în anul 1966; eșapamentele autovehiculelor care circulau în S.U.A. în 1971 dispersau în mediul ambiant o cantitate de plumb egală cu producția Franței din același an). Creșterea temperaturii medii anuale, observată în ultimele decenii (fig. 3), își are originea în efectul

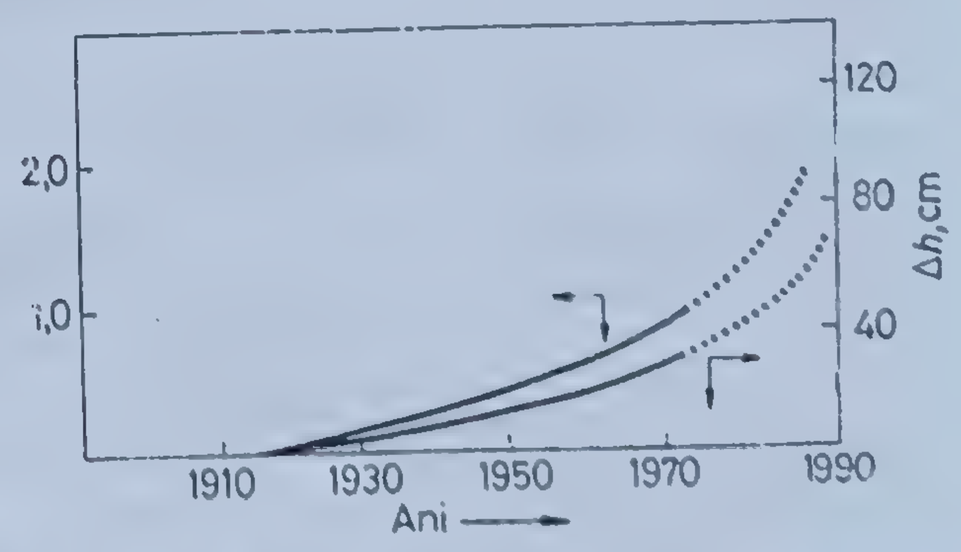


Fig. 3. Variația temperaturii medii a atmosferei terestre și a nivelului mărilor în ultimele decenii, generată de efectul de seră.

de seră exercitat de CO_2 acumulat în păturile superioare ale atmosferei; viteza de acumulare a CO_2 în atmosferă (calculată și determinată experimental) pînă în 1960 este redată în figura 4. Din cauza limitării principiale a randamentului de transformare a energei termice în energie mecanică, orice filieră indirectă, obligată să parcurgă și o etapă intermediară termică, are un randament scăzut și este, în același

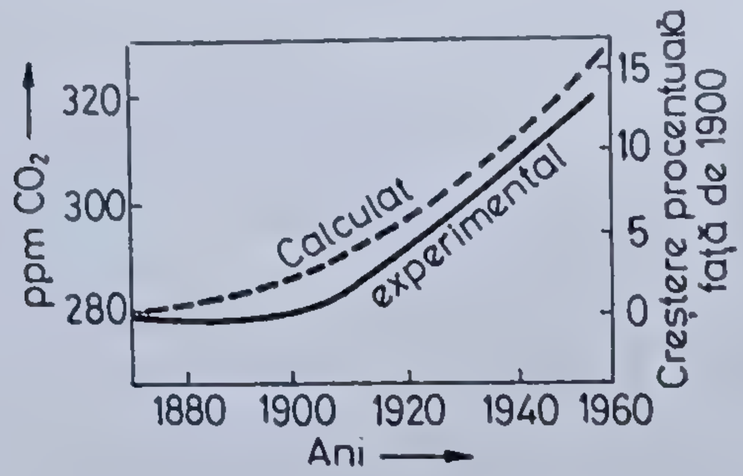


Fig. 4. Acumularea CO_2 în atmosferă de-a lungul anilor.

timp, și o sursă de poluare termică a mediului ambiant. Deoarece randamentul maxim atins de aceste filiere este de 45% (termocentrale echipate cu turbine cu abur), rezultă că cel puțin 55% din energia chimică a combustibililor este disipată sub formă de căldură și constituie o sarcină termică pentru mediul ambiant.

Randamentul conversiei. Randamentul r al conversiei de energie este exprimat de raportul dintre travaliul util efectuat de convertizor, W, și energia consumată E ($r\% = W/E \times 100$). Un randament scăzut și un cost ridicat reduc mult interesul comercial pentru o anumită filieră, mai ales la scară mare. În tabelul 1 sînt redate, în paranteze, randamentele principalelor filiere de conversie a energiei. Din datele tabelului rezultă că randamentul global al unei termocentrale (indiferent de natura fosilă sau nucleară a combustibilului) este de vreo 35—40%; în ciuda acestui randament inferior, filiera termoelectrică este încă cea mai convenabilă sub aspectul costului, din care cauză e și cea mai răspîndită.

Tabelul 1

Randamentul (în %) al principalelor filiere de conversie a energiei

Inițială	Finală			
	Chimică (a)	Termică (b)	Mecanică (c)	Electrică (d)
Chimică		arzător (88) termocentrală arzător cu păcură, casnic (65) rachetă spațială (50)		pile galvanice primare (90) acumulator din automobil (74) pile de combustie (60—80)
Nucleară		centrală nucleară-electrică (CNE) (30) baterii nucleare (5)		
Termică	(a)	(b)	(c)	(d)
			turbină cu abur (45) termocentrală (41) motor Diesel (38) turbină cu gaz (35) centrală nucleară-electrică (CNE) (30) motor cu ardere internă (25) motor cu abur (8)	pile nucleare (5) MHD (10) termoelectric (10) termoionic (15)
Mecanică				generator electric (98) stocarea prin pomparea apei (75)
Electrică	acumulator (74)			
Luminoasă				pile fotovoltaice (15) pile fotoelectrochimice (12)

Tabelul 1 (continuare)

Sursele de energie și cererea de energie. Energia solară reprezintă sursa primară de energie acumulată în combustibilii fosili, lemne, alimente, în energia eoliană și a mareelor; ea se revarsă pe Pămînt și sub formă directă de radiație, dar utilizarea ei necesită sisteme de concentrare (colectare, pile fotovoltaice, pile fotoelectrochimice etc.). Soarele generează ciclul apei în natură, care constituie baza hidroelectricității, și se găsește la originea gradienților termici din oceane, care oferă o altă sursă potențială de energie. Fotosinteza, prin care se generează din CO_2 și H_2O substanțe nutritive pentru plante și animale (inclusiv om), este condiționată de energia solară (tabelul 2). Spre deosebire de energia solară, inepuizabilă, energia nucleară conținută în materialele fisionabile (uraniu, toriu etc.) reprezintă o sursă de lungă durată, dar epuizabilă. Și energia mareelor, avîndu-și originea în energia gravitațională dintre Pămînt și Lună este limitată, deoarece extragerea ei se soldează (teoretic) cu reducerea vitezei de rotație a Pămîntului. Limitată este și energia geotermală, avînd originea în dezintegrarea materialelor radioactive din interiorul Pămîntului.

Tabelul 2

Puterea unor surse de energie și energia unor zăcăminte (A) și cererea de energie pe Pămînt (B)

A)	Energia solară	$1{,}1 \cdot 10^{29}$ MJ/an	$3{,}5 \cdot 10^{15}$ TW
	Energia solară absorbită pe Pămînt	$5{,}4 \cdot 10^{18}$ MJ/an	$1{,}8 \cdot 10^{5}$ TW
	Fotosinteza	$1{,}6 \cdot 10^{16}$ MJ/an	$5 \cdot 10^{2}$ TW
	Energia geotermală	$4 \cdot 10^{14}$ MJ	
	Petrol și gaze	$2{,}5 \cdot 10^{16}$ MJ	
	Cărbune	$2 \cdot 10^{17}$ MJ	
	Materiale fisionabile	$1{,}5 \cdot 10^{17}$ MJ	
	Materiale fuzionabile (deuteriu)	$3 \cdot 10^{29}$ MJ	

Tabelul 2 (continuare)

B) Omul	$5 \cdot 10^3$ MJ	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$ TW
Termocentrală mare	$3 \cdot 10^{10}$ MJ	$9{,}5 \cdot 10^{-1}$ TW
Consumul mondial	$1{,}6 \cdot 10^{14}$ MJ	5 TW

Din totalul puterii de $1{,}8 \cdot 10^5$ TW recepționat pe Pămînt, ~30% este reflectat sub formă de radiație de lungime de undă scurtă, iar cca 45% este convertit în căldură. Restul de 25% ($\sim 4 \cdot 10^4$ TW) se consumă pentru întreținerea ciclului apei (evaporare), în majoritate covîrșitoare, pentru vînt și valuri și fotosinteză (~1%; fig. 5). Din cei $4 \cdot 10^4$ TW consumați pentru evaporarea apei, doar o fracțiune de procent

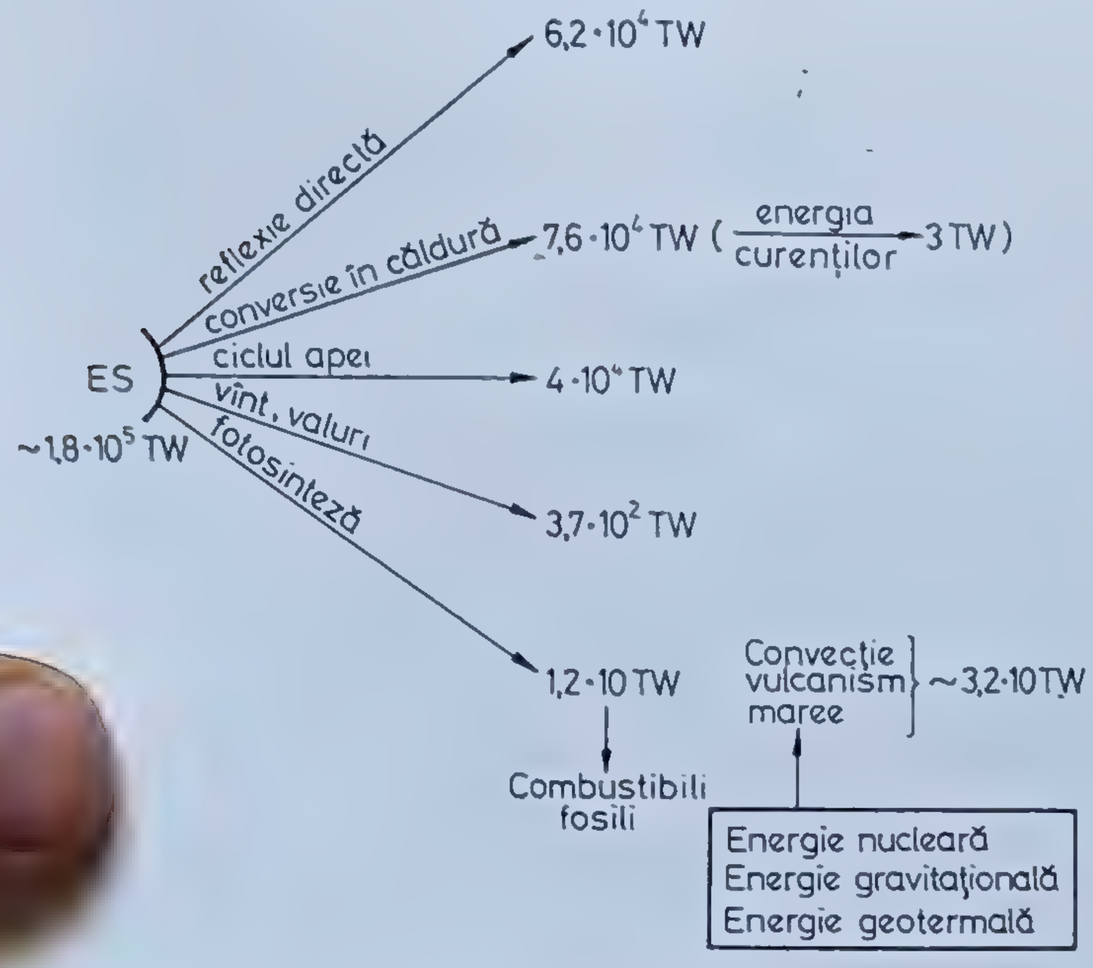


Fig. 5. Geneza surselor de energie pe pămînt. (ES = energie solară; 1 TW = 10^{12} W).

(~3 TW) este convertibilă în energie electrică, în hidrocentrale (tabelul 3 coloana 1)

Tabelul 3

Puterea potențială a căderilor de apă și a vîntului, pe Pămînt (GW)

Zona	Puterea căderilor de apă		Puterea vîntului Totală (potențială)
	Totală (potențială)	Exploatată	
America de Nord	313	59	27
America de Sud	577	5	6
Europa de Vest	158	47	13
Africa	780	2	—
Orientul Mijlociu	21	—	—
Asia de Sud-Est	455	2	—
Extremul Orient	42	19	—
Australia	45	2	—
U.R.S.S. și China	466	16	16

Rezerva de energie eoliană terestră e mult mai mare decît rezultă din tabelul 3, dar marea majoritate aparține unor zone inaccesibile pentru exploatare. În țări avînd vînturi cu o viteză medie de 4,5 m/s (de exemplu Anglia) puterea teoretică disponibilă, la un randament de conversie de 60%, este de 35 W/m². Coastele unor țări din occidentul Europei pot beneficia de puteri de ordinul a 80 kW pentru fiecare metru (o putere totală de cca 100 GW pe toată lungimea litoralului Angliei), dar captarea se lovește de dificultăți tehnice enorme. Puterea totală a energiei geotermale este de cca 32 TW, dar temperaturile nu prea ridicate ce se ating la adîncimi rezonabile exclud conversia la scară mare. Puterea surselor termale și a geiserilor nu depășește 1% din total și un randament de 25% ar permite producerea energiei electrice la o putere de 60 GW pentru 50 de ani. Rezervele mondiale de combustibil fosil figurează în tabelul 4, pe baza unor date furnizate de Națiunile Unite (1972). Valorile exacte sînt greu de menționat deoarece cantitatea extractibilă depinde de nivelul tehnologic atins la un moment dat.

Tabelul 4

Rezerve de combustibili fosili

Țara	Cărbune (huilă + lignit) 10^9 tone	Petrol 10^9 m³	Gaze 10^{12} m³	Turbă 10^9 tone
Algeria	16	1,1	3,6	—
Anglia	16	2,7	0,8	10,5
Argentina	—	0,4	—	—
Australia	111	0,2	0,9	—
Brazilia	11	—	—	—
Canada	85	1	1,6	27,3
China	1011	3,2	0,7	—
Columbia	13	—	—	—
Cuba	—	—	—	0,9
Cehoslovacia	22	—	—	—
Finlanda	—	—	—	28,5
India	106	0,5	—	—
Indonezia	—	1,7	0,7	2,7
Japonia	19	—	—	0,6
Libia	—	4,1	0,7	—
Malaysia	—	0,4	0,4	—
Nigeria	—	3,1	1,3	—
Norvegia	—	0,9	0,5	2,1
Orientul Mijlociu	—	36,0	14,1	—
Olanda	—	—	1,8	—
Polonia	61	—	—	6,9
R. D. Germană	30	—	—	11,4
R. F. Germania	70	—	—	—
S.U.A.	1506	5,0	6,2	15
Suedia	—	—	—	10,2
U.R.S.S.	5527	12,4	26	182
Venezuela	—	2,4	1,2	—

Se estimează că rezerva totală de petrol se cifrează la 10^{22} J și este egală cu cantitatea de energie ce se găsește în rezervele mondiale de gaze naturale. Dar acestea nu reprezintă decît vreo 10% din energia cuprinsă în rezervele de cărbune. De aceea, pentru producția de energie este necesar transferul de pe țiței pe cărbune, energie nucleară, solară etc.; criza din 1973, avînd mai degrabă o nuanță politică, a constituit o încercare severă pentru economiile multor state dezvoltate, dependente de importul de petrol. Tabelul 5 conține date referitoare la rezerva, producția și consumul petrolului brut, în principalele zone ale lumii; se dau și speranțele, exprimate în ani, în ceea ce privește producția și consumul.

Tabelul 5

Rezervele mondiale de petrol brut, viteza producției și viteza de consum

Zona	Rezervele (10^6 tone)	Producția		Consumul	
		Viteza (10^6 t/an)	Speranța * (ani)	Viteza (10^6 t/an)	Speranța * (ani)
America de Nord	$5,5 \cdot 10^3$	5,54	10	975	6
America Latină	$5,8 \cdot 10^3$	2,40	24	202	29
Europa Occidentală	$3,3 \cdot 10^3$	84	39	715	5
Orientul Mijlociu	$5,03 \cdot 10^4$	1 062	47	83	606
Africa	$7,07 \cdot 10^3$	277	28	60	128
Asia-Pacific	$2,07 \cdot 10^3$	137	20	443	6
Țările socialiste	$1,28 \cdot 10^4$	702	18	598	21
TOTAL	$8,81 \cdot 10^4$	3 056	29	3 076	29

* Raportul dintre rezervă și viteza de producție și de consum

Estimările rezervelor de combustibil nuclear fisionabil sînt dependente de tehnologia de extracție și, în 1973, existau cca 10^6 tone de U_3O_8 la prețul de 20 dolari/kg. Dar viteza de descoperire a noi zăcăminte nu trece de $6,5 \cdot 10^4$ tone/an, iar cererea de uraniu pentru 1990 se va cifra la $2 \cdot 10^4$ tone, fără a include reactorii cu regenerare (v. tabelul 6). Posibilitățile fuziunii în ambele alternative (tritiu-deuteriu sau deuteriu-deuteriu) depășesc net capacitatea reactorilor regeneratori. Alternativa întîi este limitată de rezervele de Li, la $\sim 2 \cdot 10^{23}$ J, comparabile cu ceea ce oferă cărbunii, pe cînd reacția D-D poate asigura actuala cerere mondială de energie timp de $6 \cdot 10^6$ ani.

Tabelul 6

Resursele de uraniu (estimări ale Conferinței mondiale de energie din 1978)* și rezervele obținute prin recuperare (cu prețul pînă la 130 dolari/kg; valoarea dolarului din 1977)**

Zona geografică	Resurse	
	*	**
America de Nord	825	1709
Europa Occidentală	389,3	95,4
Australia, Noua Zeelandă și Japonia	303,7	49
America Latină	64,8	66,2
Orientul Mijlociu și Africa de Nord	32,1	69,6
Africa de Sud	544	162,9
Asia Orientală	3	0,4
Asia de Sud	29,8	23,7
Total	2191,7	2176,2

Energia încorporată în rezerva fisionabilă se ridică la 10^{23} J, comparabilă cu energia zăcămintelor de cărbune. Epuizarea combustibililor fosili (mai întîi a petrolului și a gazelor naturale, iar mai tîrziu și a cărbunilor) impune dezvoltarea unor filiere de producere a energiei bazate pe resurse alternative (energia nucleară, energia solară și altele), petrolul și gazele fiind destinate în viitorul apropiat prelucrării chimice.

Participarea diverselor resurse la acoperirea necesarului de energie în următoarele decenii este redată în tabelul 7, iar figura 6 schițează perspectiva îndepărtată (pînă în anul 3000) a resurselor de energie în producția de energie.

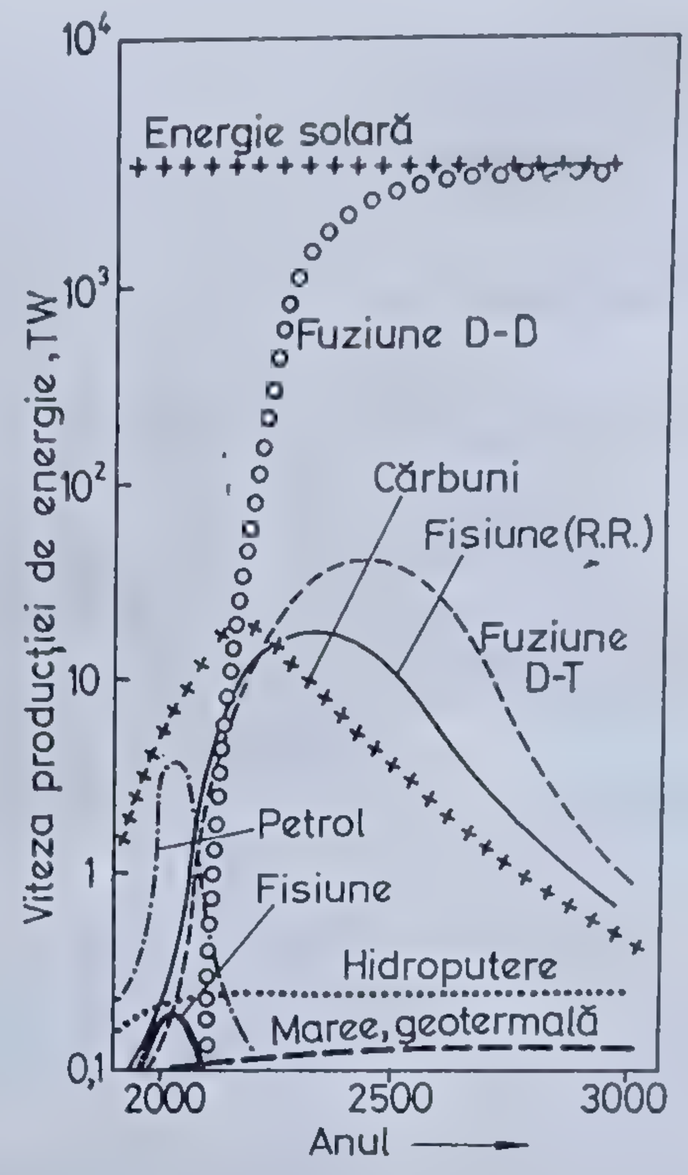


Fig. 6. Perspectiva filierelor de producție a energiei (R.R. reactoare regeneratoare).

Tabelul 7

Energia produsă de diverse resurse în EJ (EJ = 10^{18} J)

Resurse	1972	1985	2000	2020
Cărbuni	66	115	170	269
Petrol	115	216	195	106
Gaze naturale	46	77	143	125
Energie nucleară	2	23	88	314
Energie solară geotermală, Fotosinteză	26	33	56	100
Alte surse	—	—	4	40
TOTAL	269	488	690	1 000

Din figură rezultă perspectivele fuziunii nucleare și ale energiei solare, dar a căror implementare necesită rezolvarea unor probleme legate de mediu, de știința materialelor și de progresul tehnologic în ansamblul său.

Filiere de conversie a energiei. Alternative indirecte. Ca exemplu poate servi motorul cu ardere internă, în care energia termică eliberată prin arderea unui combustibil fosil (benzina) este transformată în energie cinetică. La rîndul ei, energia chimică din benzină provine de la energia solară, încorporată prin fotosinteză în materia vie și transformată de-a lungul erelor geologice în țiței. Prin combustia benzinei în cilindrul motorului cu ardere internă se degajă energie termică, iar presiunea

gazelor fierbinți acționează asupra pistonului și, prin destindere, energia termică este convertită în energie mecanică transmisă vehiculului :

energie solară —(foto-sinteză)→ energie chimică, hidrocarburi —(combustie)→ energia termică a gazelor —(destindere)→ energie mecanică —(transmisie)→ energie cinetică

În centralele termoelectrice (centrale convenționale), energia chimică a cărbunilor și a hidrocarburilor gazoase sau lichide, eliberată prin combustie, servește la vaporizarea apei. Vaporii de apă (aburii) se destind și determină mișcarea paletelor turbinei, transformînd energia termică în energie mecanică, iar cuplarea turbinei cu un generator electric conduce la generarea energiei electrice. Circa 80 % din energia produsă astăzi pe Pămînt se elaborează în mașinile termice, indiferent că se folosește combustibil fosil convențional (cărbune, petrol, gaze naturale) sau combustibil nuclear fisionabil (uraniu sau toriu). Deși nu constituie decît o etapă în filiera de conversie indirectă, mașina termică reprezintă principala cauză a randamentelor scăzute din aceste filiere. De exemplu, într-o termocentrală, randamentele fierbătorului și ale turbinei de aburi sînt de vreo 90 %, pe cînd ale mașinii termice de numai 40 %, deoarece este principial limitată de teorema lui Carnot la valoarea maximă de $r_{max}=1-T_r/T_c$, unde T_c și T_r reprezintă temperaturile absolute ale surselor caldă (la care se preia căldura) și rece (la care se cedează căldura). T_c este limitat din motive mecanice și metalurgice la $\sim$1 200 K, iar T_r, din motive de raport de compresie, la $\sim$700 K (cercetări recente, cu mase ceramice s-ar părea că ar permite lărgirea intervalului $T_c - T_r$, prin creșterea lui T_c). Dar îmbunătățirea randamentului de conversie poate fi realizată și prin reducerea numărului de etape (în special eliminarea celei termice). Funcționarea mașinilor termice se bazează pe transformări ciclice (cum ar fi ciclul Carnot, teoretic, dar practic irealizabil). În instalațiile din termocentrale se recurge, la cicluri reale (Rankine, Brayton, Otto...). De exemplu ciclul Rankine (fig. 7 a) stă la baza funcționării centralelor cu abur : fluidul motor este evaporat în cazan (fierbător) și se destinde adiabatic în turbină, efectuînd lucru mecanic. Aburul este apoi condensat izobar și pompat înapoi în cazan, după care este comprimat izocor, cu consum de căldură. Închiderea ciclului se face prin evaporare izobară. Randamentul ciclului Rankine e mai mic decît cel al ciclului Carnot. Centrala cu gaz are la bază un ciclu Brayton utilizat și în alte aplicații, cum ar fi în propulsia aeronautică. Mașina termică bazată pe ciclul Brayton utilizează pistoane, compresoare și detentoare și schimbătoare de căldură pentru încălzirea și răcirea gazului motor. Ciclul constă în două izobare (răcirea și încălzirea gazului) și două izentropice (comprimarea și destinderea gazului, fig. 7 b). Cînd ciclul este închis, gazul este încălzit și răcit în schimbătoare de căldură, iar dacă ciclul este deschis, aerul (comprimat) este introdus în punctul *a* al ciclului și evacuat de turbină în atmosferă în punctul *d*. Funcționarea motorului convențional cu ardere internă, alimentat cu benzină, se bazează pe ciclul Otto (fig. 7 c). Amestecul combustibil-comburant (benzină-aer) este comprimat de piston, de-a lungul curbei izentropice *ab*, este aprins de descărcarea ce are loc între electrozii bujiei, suferind comprimarea și încălzirea izocară *bc*. Etapa a 3-a constă în destinderea izentropică *(cd)* cu efectuarea paralelă de travaliu, iar ciclul se închide prin destinderea izocoră, în cursul căreia se evacuează produșii de combustie. În motorul cu 4 timpi gazele arse se refulează în atmosferă (poluînd-o), după comprimare, iar combustibilul și aerul sînt admiși în cel de-al 4-lea timp. În motoarele în 2 timpi,

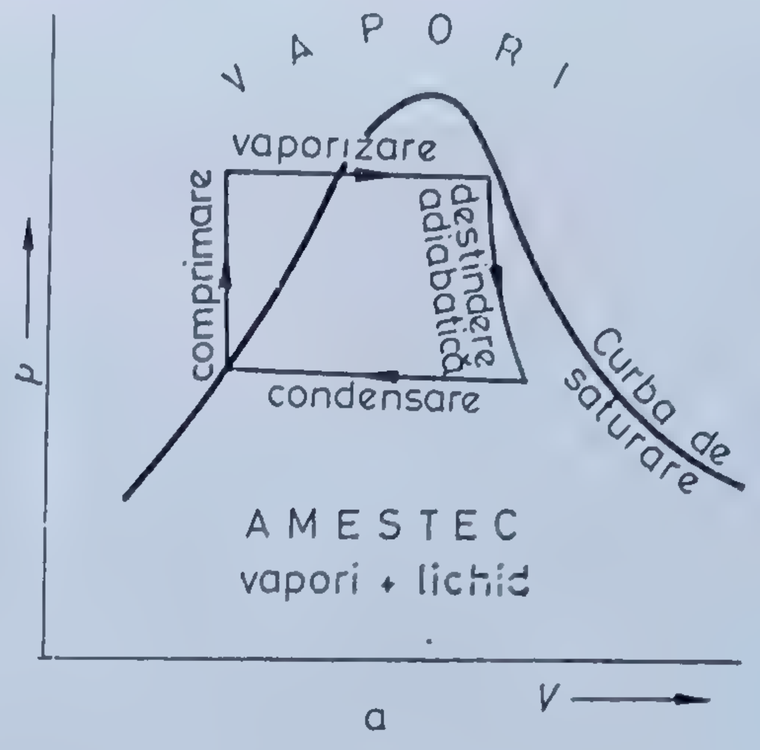


Fig. 7. Cicluri utilizate în conversia termomecanică : a) Ciclu Rankine (p—V), constînd din două transformări izobare, una izocoră și una adiabatică (centrală cu abur) ; b) Ciclu Brayton (p — V), constînd din două perechi de transformări izobare și izentropice (centrală cu gaz) ; c) Ciclu Otto (p—V), constînd din două transformări izocore și două izentropice (motor cu ardere internă).

evacuarea produșilor de ardere are loc cu admisia amestecului combustibil + aer, în timpul al doilea. Ciclul Diesel teoretic constă dintr-o comprimare izentropică urmată de o încălzire și apoi destinderea izobară și evacuarea în atmosferă a produșilor de ardere, într-un proces izocor. Raportul de compresie utilizat la aprinderea amestecului este mai mare în motorul Diesel decît în cel cu benzină (ciclu Otto). Motoarele bazate

pe ciclul Stirling, de mică putere, au randament comparabil cu cel al ciclului Carnot şi au fost construite pentru microcentrale destinate fermelor, iar după cel de-al 2-lea război mondial, pentru marina S.U.A. La acestea gazul motor este încălzit prin combustie externă, iar energia termică este acumulată în timpul ciclului, în regenerator. Ciclul constă dintr-o compresie izotermă, urmată de transfer de căldură la volum constant, după care gazul este destins, întîi izoterm, apoi izocor. Se utilizează şi alte cicluri, de exemplu ciclul Walter, în unele submarine, unde combustibilul este motorină şi comburantul un peroxid; în tehnica spaţială hidrogenul lichid joacă rol de fluid motor, căldura provenind de la o altă sursă de putere. În acest din urmă caz, se utilizează un ciclu criogenic.

Arderea combustibililor. Principala utilizare a combustibililor fosili o constituie (deocamdată) arderea lor în sisteme convenţionale, pentru a produce energie. În cadrul acestei utilizări principalul rol revine producerii şi controlului flăcării; la rîndul ei, flacăra este asociată cu arderea unui flux continuu de combustibil solid, lichid sau gazos. În general, arderea reprezintă o reacţie chimică rapidă, exotermă, omogenă (combustibil lichid sau gazos) sau heterogenă (combustibil solid). Flacăra se defineşte ca reacţia de ardere care se propagă subsonic în spaţiu, de obicei însoţită de o radiaţie vizibilă (Akita, 1971). Reacţia de combustie, indiferent că are loc într-un arzător, cuptor sau motor, este asociată cu generarea de energie, în principal sub formă de căldură, care se poate folosi pentru producerea de abur, pentru a încălzi un flux tehnologic sau un spaţiu, eventual pentru producerea de travaliu mecanic. Starea fizică a combustibilului decide metoda de amestecare a combustibilului cu oxidantul (oxigen, aer) şi cea de ardere. Din multe puncte de vedere problema e mai simplă la combustibilii gazoşi, unde miscibilitatea cu aerul sau oxigenul este nelimitată. Tot la aceştia este uşoară realizarea unor amestecuri oxidante (exces de comburant), reducătoare (exces de combustibil) sau neutre (proporţie stoechiometrică). Arderea combustibililor gazoşi e complexă la exces minim de aer în amestec, iar viteza de propagare a căldurii se poate controla prin debitul combustibilului, în anumite limite şi prin viteza şi modul de introducere a aerului pentru ardere. Temperatura amestecului, componentele chimice ale combustibilului, raportul volumetric dintre combustibil şi aer, debitul cu care este alimentat amestecul gaz-aer prin ajutajul arzătorului influenţează parametrii esenţiali ai sistemului, cum sînt temperatura de aprindere (v. tabelul 8), limita de inflamabilitate (v. tabelul 9) şi viteza de ardere (v. tabelul 10). Temperatura de aprindere a unui amestec de gaz combustibil + aer/oxigen reprezintă temperatura minimă la care arderea este capabilă de autopropagare. Creşterea presiunii micşorează temperatura de aprindere, deoarece concentraţiile gazelor cresc; faptul are importanţă pentru funcţionarea motoarelor cu ardere internă. Dimpotrivă, prezenţa unor componente inerte contribuie la diluarea

Tabelul 8

Temperaturile de aprindere T_a a unor combustibili gazoşi (în aer, la presiune atmosferică)

Combustibil	T_a(K)
H_2	860
CO	925
CH_4	925–945
C_2H_6	850
C_3H_8	820
C_4H_{10}	800
C_2H_4	820
$CH_2=CH-CH_3$	830

Tabelul 9

Limitele de inflamabilitate (aproximative) a unor gaze în aer (condiţii termice şi barice standard)

Gazul	Limită inferioară (% volumice)	Limită superioară (% volumice)
H_2	4	75
CO + vapori de H_2O	12,5	74
CH_4	5,3	15
C_2H_6	3,0	12,5
C_3H_8	2,2	9,5
n-C_4H_{10}	1,9	8,5
C_2H_4	3,1	32,0
$CH_2=CH-CH_3$	2,4	10,3
Gaz de cărbune	5,3	31
Gaz de apă	6–9	55–70
Gaz natural	4,8	13,5

Tabelul 10

Vitezele de propagare a flăcării şi compoziţia corespunzătoare de combustibil + aer

Combustibil	Amestecul (% vol. combustibil)	Viteza flăcării ($cm \cdot s^{-1}$)
H_2	42	252
CO	45	43
CH_4	9,96	33,8
C_2H_6	6,28	40,1
C_3H_8	4,58	39,0
C_4H_{10}	3,52	37,9
C_2H_4	7,40	68,3
$CH_2=CH-CH_2$	5,04	43,8
Gaz de distilerie	—	100

amestecului şi, în consecinţă, cauzează creşterea temperaturii de aprindere. Aprinderea şi deci autointreţinerea reacţiei de combustie este posibilă numai dacă amestecurile gaz combustibil + aer/oxigen nu depăşesc anumite limite (inferioară şi superioară) de concentraţie de gaz combustibil în amestec. Valorile din tabelul 9 sînt aproximative, deoarece limitele de inflamabilitate sînt condiţionate de dimensiunea şi forma spaţiului în care are loc combustia, de direcţia de propagare a flăcării în amestec ş.a. Viteza de propagare a flăcării influenţează modul de proiectare şi de funcţionare (operare) a arzătoarelor şi ea poate fi relativ lentă şi uniformă, relativ rapidă, cu tendinţa de accelerare sau explozivă (viteză şi proporţii de „detonare"). Viteza minimă se constată la amestecuri situate aproape de cele două limite de inflamabilitate, iar cea maximă la cele care conţin mai mult gaz combustibil decît proporţia stoechiometrică (amestec bogat în combustibil). Printre cei mai importanţi combustibili lichizi trebuie menţionate benzina (utilizată în motoarele cu ardere internă, folosind combustia bazată pe scînteia produsă între electrozii bujiei) şi motorina (cu care se alimentează motoarele cu ardere internă bazate pe compresia combustibilului). Ambele provin din ţiţei, cea dintîi fracţiunea mai volatilă, a doua reziduul obţinut după separarea fracţiunii mai volatile. O bună combustie se obţine atunci cînd produşii de reacţie sînt numai CO_2 şi H_2O, ceea ce presupune un amestec intim al combustibilului cu oxidantul (aer/oxigen); în arzător are loc dispersarea sau vaporizarea combustibilului tocmai în acest scop. Aerul/oxigenul din amestec trebuie să fie destul de cald şi suficient pentru a desăvîrşi combustia, dar nu în

exces prea mare, pentru a răci produşii de ardere. Prezenţa aerului în tot volumul camerei de combustie evită piroliza (apariţia de funingine) şi asigură arderea completă a combustibilului. În general, arderea unui combustibil lichid se desăvîrşeşte în următoarele etape: atomizarea (unde e necesară), vaporizarea, amestecarea cu aerul/oxigenul, arderea (aprinderea) şi menţinerea arderii (stabilizarea flăcării). Viscozitatea combustibilului decide natura arzătorului (atomizorului) şi asocierea acesteia cu valoarea tensiunii superficiale impune dimensiunea (fineţea) particulei obţinute în atomizor. De aceea, adeseori, preîncălzirea e necesară pentru a micşora viscozitatea în domeniul prescris pentru arzător. Stabilizarea flăcării cere încălzirea amestecului la o temperatură la care reacţia de ardere se menţine şi, în acest scop, se practică recircularea gazelor de ardere.

Combustibili solizi. În ceea ce priveşte combustibilii solizi (în speţă cărbunii), combustia lor se practică fie după o prealabilă pulverizare, fie pe grătare, fie în pat fluidizat. Pulverizarea urmăreşte crearea unei suprafeţe specifice maxime, condiţie esenţială pentru promovarea unei reacţii rapide a aerului cu substanţele volatile degajate de particulele încălzite, pe de-o parte, şi a unei arderi rapide a reziduului solid. Costul combustibilului solid şi uzura ciocanelor sau a bilelor din morile de pulverizare sînt hotărîtoare pentru alegerea naturii combustibilului (lignit, cărbune bituminos, antracit etc.), pentru o soluţie de pulverizare dată. Forma şi dimensiunea camerei de combustie depind de destinaţie: camere avînd volumul de ~ 500 m^3 şi forma dependentă de canalele de aducţie a fluxului de aer + combustibil pulverizat şi a curenţilor secundari de aer. Combustia e accelerată dacă alimentarea cu fluxul primar de aer (cel care antrenează şi combustibilul) se face în vîrtej (turbionar). Fluxul de aer secundar are rolul de-a mări aportul de oxigen şi de-a stabiliza flacăra. Deseori se recurge şi la flux terţiar de aer, pentru a completa procesul de ardere. Cuptoarele de ardere în această variantă se construiesc la gabarite mari, pentru a evita eroziunea cauzată de cenuşa rezultată în ardere; pereţii răciţi cu apă sînt construiţi din tuburi (prin care circulă apă), expuşi direct radiaţiei termice din cuptor sau înfăşuraţi cu cărămizi refractare, care izolează tuburile şi evită supraîncălzirea. În varianta arderii pe grătar, aerul primar este injectat prin spaţiile libere ale grătarului spre combustibilul aşezat pe grătar (fig. 8). După ardere (fig. 8 b), cenuşa rezultată din arderea cărbunelui (strat de ~ 20 mm) se colectează pe barele grătarului; deasupra cenuşii se găseşte un amestec de cocs şi cărbune proaspăt adăugat. Încălzirea acestuia din urmă conduce la eliminarea substanţelor volatile, care se îndreaptă spre spaţiul de combustie ce se găseşte deasupra stratului de cărbune şi unde este ars cu jetul de aer secundar. După arderea substanţelor volatile, cărbunele devine cocs, care în contact cu fluxul de aer primar se oxidează la CO_2: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Efectul exoterm al acestei reacţii întreţine temperatura ridicată a stratului de cocs. Oxigenul fiind consumat practic într-un strat de cocs ce atinge grosimea de ~ 100 mm, în stratul superior cocsul reduce CO_2 provenit din stratul inferior de ~ 100 mm, conform reacţiei: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ (zonă de reducere). Acestei reacţii i se adaugă şi altele, la care participă umiditatea din aer:

$$H_2O + C \rightarrow CO + H_2$$

$$2H_2O + C \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

Fiind endoterme, aceste reacţii tind să răcească zona de reducere. Proporţia de CO din zona imediat superioară stratului de combustibil este determinată de temperatura din zona de ardere, de fluxul de aer primar şi de timpul de contact dintre aer şi cocs (acesta din urmă proporţional cu grosimea stratului de combustibil). Compoziţia gazelor de combustie cu distanţa de la grătar este reprodusă în figura 9; cu cît e mai fierbinte stratul de combustibil şi mai lung timpul de contact, cu atît e mai mare conţinutul de CO. De aceea, se recomandă o grosime minimă a stratului de combustibil. Fluxul de aer secundar are rolul de-a extrage căldura de combustie din gazele formate în spaţiul situat de-asupra stratului de combustibil solid (fig. 9). Compoziţia şi concentraţia de substanţe volatile depind de natura (calitatea) cărbunelui, iar eficienţa combustiei este determinată de alimentarea judicioasă cu aer (primar şi secundar), la rîndul ei, condiţionată de o alimentare uniformă în combustibil solid.

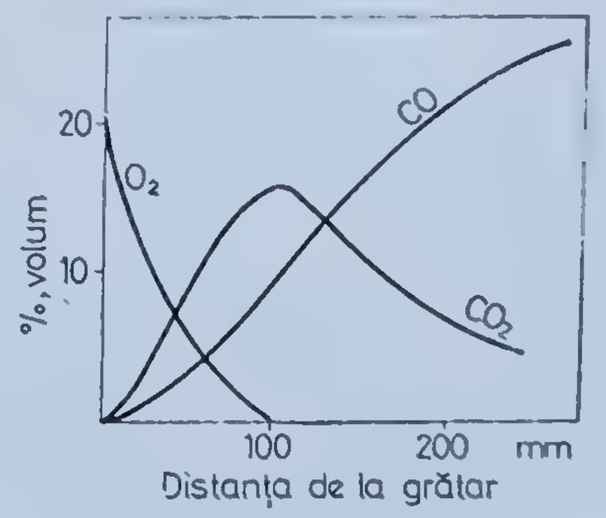


Fig. 9. Modificarea compoziţiei gazelor prin patul de cărbune, la arderea pe grătar.

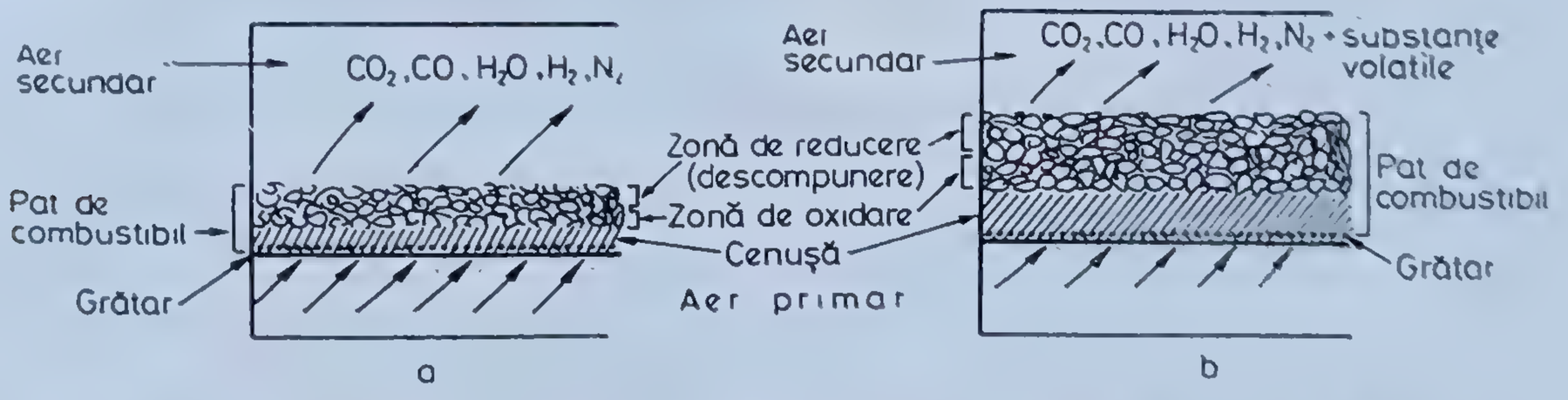


Fig. 8. Arderea cărbunelui pe grătar, înainte de alimentare (*a*) şi după alimentare cu cărbune (*b*).

Arderea pe grătar nu este limitată doar la cărbune; ea se poate aplica şi la incinerarea deşeurilor de tot felul. Comparată cu varianta arderii pe grătar, varianta arderii după o prealabilă pulverizare este mai avantajoasă, deoarece: arderea e completă şi fără fum, nu se ivesc dificultăţi cu cimentarea cenuşii, se pot arde eficient şi cărbuni inferiori, cu un conţinut mare de substanţe minerale, arderea completă se poate menţine cu un exces minim de aer şi o distribuţie şi o manipulare mai uşoare la pulbere decît la cărbune, deci cost mai redus. Arderea în pat fluidizat reprezintă cea mai nouă alternativă şi căreia îi este rezervată o largă răspîndire. Patul este alcătuit dintr-un strat de material inert (nisip, cenuşă, dolomită),

iar trecerea aerului are loc astfel incît amestecul solid + aer să se comporte ca un fluid. Dimensiunea particulelor este cuprinsă între 500 şi 1500 μm, rolul dolomitei constînd în reţinerea sulfului din cărbune; acesta din urmă reprezintă ~5% (masic) şi este alimentat în granule de pînă la 25 mm, iar cenuşa se elimină, continuu, la baza patului, pentru a se menţine o grosime a acestuia de ~0,6 mm, cu scopul limitării consumului de energie. Presiunea, cuprinsă între 0,6 şi 1,0 MN/m^2, face posibilă şi generarea de putere de către gazele efluente în turbine cu gaz, cu paralelă îmbunătăţire a eficienţei sistemului. Generarea aburului se realizează prin imersia tuburilor în patul fluidizat sau în spaţiul situat deasupra lui. Transferul radiativ de căldură este mare şi poluarea e mai redusă, graţie micşorării concentraţiei oxizilor de azot în pat şi absorbţiei SO_2 în dolomită.

Arzătoare utilizate pentru combustibili lichizi şi solizi. Combustibili lichizi. (V. şi *Arzător.*) S-a menţionat în secţiunea precedentă că arderea combustibililor lichizi necesită prealabila vaporizare/atomizare şi amestecarea cu aer, iar apoi menţinerea arderii; aceste operaţii sînt efectuate de arzătoare. Păcura, cel mai răspîndit combustibil lichid, poate fi arsă în două feluri şi anume, prin vaporizare, cînd arde ca un combustibil gazos, sau prin atomizare în picături fine şi injectare în aer fierbinte. Arzătoarele bazate pe vaporizarea prealabilă nu sînt frecvente în aplicaţii industriale, deoarece sînt destinate unor combustibili lichizi mult mai volatili decît păcura. Mult mai frecvent, arzătoarele bazate pe atomizare se clasifică în arzătoare cu jet presurizat, arzătoare cu atomizoare Rotary şi arzătoare cu atomizoare prin insuflare. Cele 3 tipuri de atomizoare influenţează dimensiunea picăturilor (de exemplu atomizorul Rotary generează picături uniforme avînd diametrul de ~20 μm; jetul presurizat este conic, iar atomizorul cu insuflare are un jet îngust şi o flacără lungă şi ascuţită, cu dimensiuni variabile ale picăturilor). În arzătoarele cu jet presurizat (fig. 10) păcura este pompată cu 700 — 350 kN/m^2 şi, pentru o bună funcţionare a ajutajului

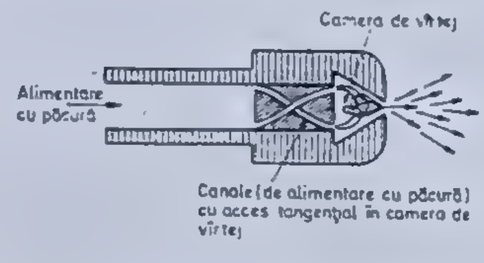


Fig. 10. Arzător cu jet presurizat.

fracţiunile grele se preîncălzesc pentru a le scădea viscozitatea la 70—100 s Redwood. Viteza de curgere prin ajutaj este proporţională cu rădăcina patrată a presiunii, ceea ce restrînge domeniul de aplicaţie a acestui tip de arzător. Dimensiunea picăturilor este proporţională cu viscozitatea şi invers proporţională cu rădăcina cubică a presiunii. Flexibilitatea arzătorului este caracterizată prin raportul dintre sarcina (cantitatea de combustibil ce traversează arzătorul) maximă şi minimă (raport de utilizare). Arzătoarele cu jet se caracterizează printr-un raport de utilizare mic, dar practicînd unele modificări, raportul poate creşte la 10 :1, în dauna efectului de atomizare. În arzătoarele echipate cu atomizoare Rotary se utilizează forţa centrifugă (fig. 11), iar dimensiunea picăturilor este mai uniformă decît în celelalte două variante. Cupa rotitoare este acţionată electric sau cu ajutorul unei turbine pusă în mişcare cu ajutorul aerului insuflat pentru combustie. Presiunea de alimentare a aerului este de 200—300 kN/m^2, iar turbina consumă cam 15% din aerul insuflat. Viscozitatea combustibilului din atomizoarele Rotary se situează între 100 şi 400 s Redwood, iar raportul de utilizare valorează 5 :1. Arzătoarele cu atomizoare prin insuflare (fig. 12) funcţionează la presiune joasă, mijlocie sau mare şi pot fi cu amestecare internă sau externă; amestecarea internă e mai frecventă. Amestecul părăseşte arzătorul în stare de spumă sau ceaţă, după cum fluidul ce se atomizează este insuflat în ulei sau invers. Arzătoarele de joasă presiune folosesc aer la 105—115 kN/m^2, raportul de utilizare fiind cuprins între 2 :1 şi 5 :1 şi, acolo unde presiunea joasă este acceptată, ele sînt cele mai eficiente, mai economice şi sigure. Rapoartele de utilizare mai mari se obţin numai cînd cca 20% din aerul de combustie se utilizează pentru atomizare.

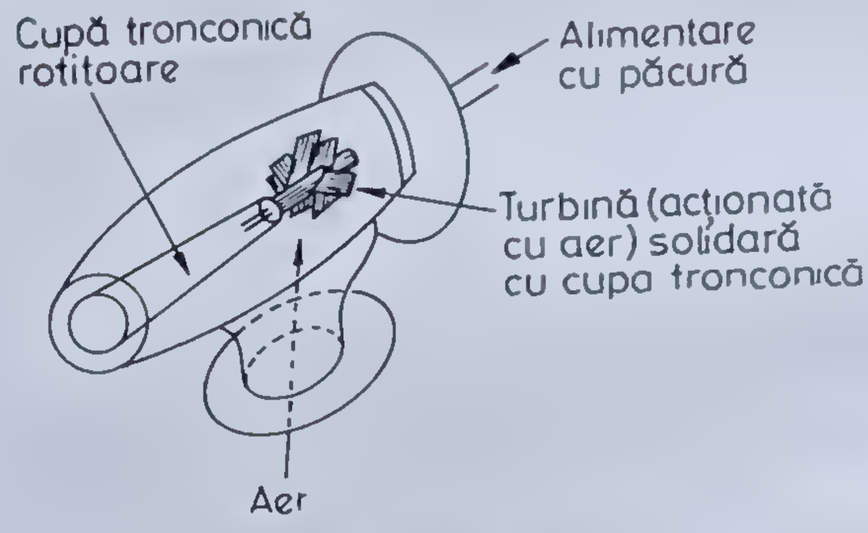


Fig. 11. Arzător Rotary.

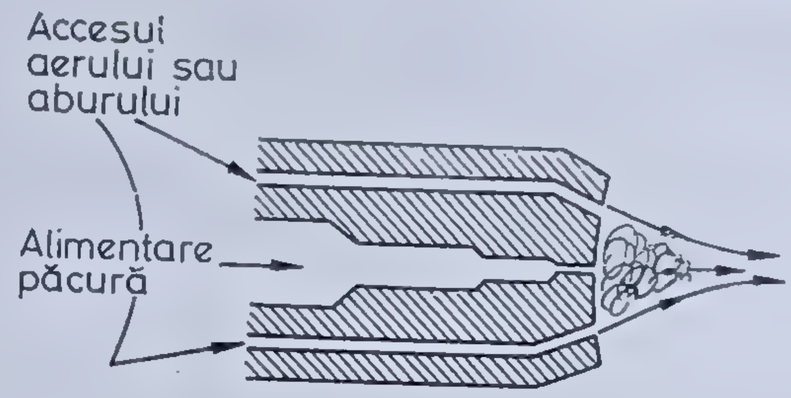


Fig. 12. Arzător cu atomizare prin insuflare şi cameră de amestecare internă.

Viscozitatea combustibilului se recomandă cuprinsă între 70 şi 150 s Redwood. În atomizoarele de presiune medie (230—300 kN/m^2) numai 10% din aerul de combustie este destinat atomizării combustibilului şi raportul de utilizare atinge valoarea 10 :1. Temperatura flăcării poate fi superioară celei din arzătoarele de joasă presiune, deoarece aerul secundar poate fi preîncălzit fără riscul cracării combustibilului din arzător. Aerul poate fi alimentat cu un compresor Rotary, a cărui putere poate fi mai mică decît a unei turbine de joasă presiune, chiar dacă preţul compresorului e mai mare. Asemănătoare cu cele de presiune medie, arzătoarele de presiune mare (>300 kN/m^2) necesită compresoare mai scumpe şi se utilizează numai acolo unde există disponibilitate de abur ieftin şi în mare cantitate (0,3—0,5 kg abur/kg de păcură).

Combustibili gazoşi. Arzătoarele pentru combustibili gazoşi sînt de două tipuri, după cum gazul şi aerul se alimentează separat şi se amestecă în zona unde are loc arderea sau arzătoare în care amestecarea are loc la rece şi arderea în zona de ieşire din camera de amestecare: cele dintîi sînt arzătoare cu flacără difuzivă, iar secundele cu flacără preamestecată (preaerată). Arderea completă este urmărită la proiectarea tuturor arzătoarelor. La proiectare se iau în consideraţie densitatea relativă, capacitatea calorică, viteza flăcării şi limitele de inflamabilitate. Cu cît turbulenţa şi gradul de amestecare sînt mai mari, cu atît sînt mai mari viteza de ardere şi temperatura flăcării. O proporţie mare de hidrocarburi în combustibil determină o luminozitate mare a flăcării; pe lîngă emisivitate mare, şi transferul radiativ de căldură este mare, graţie prezenţei particulelor fine de carbon rezultate în urma cracării parţiale a hidrocarburii. Persistenţa particulelor de carbon este determinată de insuficienţa aerului în amestecul care arde şi care condiţionează combustia secundară a carbonului. Arzătoarele difuzive sînt deosebit de utile pentru arderea unor cantităţi mari de gaze avînd capacitate

calorică mică, cînd, atît gazul cît şi aerul trebuie preîncălzite, pentru a produce flacără fierbinte. Deoarece în interiorul arzătorului nu există aer, riscul pătrunderii flăcării în acesta este exclusă, arderea este silenţioasă şi reglarea aportului de gaz şi aer nu este pretenţioasă. Construcţia simplă, flexibilitatea în funcţionare şi utilizarea gazelor la presiuni mici ($<110\ kN/m^2$) constituie alte caracteristici ale arzătoarelor difuzive. Arzătoarele cu preamestecare (preaerare) sînt de două feluri : cu presiune joasă (presiune atmosferică sau puţin mai ridicată) şi cu presiune ridicată, în funcţie de presiunea aerului insuflat în camera de amestecare. Exemple de arzătoare de joasă presiune, utilizate larg în laboratoare, sînt arzătoarele Bunsen şi Teclu (fig. 13). Aerul este antrenat de jetul de gaz, amestecarea are loc în tubul vertical al arzătorului, iar gura arzătorului (limita superioară a camerei de amestecare) se proiectează astfel încît viteza amestecului să fie puţin mai mare decît viteza flăcării ; altfel flacăra coboară în camera de amestecare. Coborîrea flăcării se constată şi la micşorarea debitului de gaz (închiderea robinetului). Dacă, dimpotrivă, viteza de alimentare cu gaz (amestec) este mult mai mare decît viteza de ardere, flacăra se situează (se separă) undeva deasupra tubului şi este nestabilă. Arzătorul Teclu prezintă avantajul obţinerii unei flăcări foarte fierbinţi (temperatura unui suflător). Forma frontului flăcării este parabolică (fig. 14) din cauza distribuţiei vitezei de-a curmezişul tubului arzătorului, în regim staţionar (la pereţi viteza de curgere e nulă). Efectul de stabilizare a peretelui se explică prin răcirea gazului. Arzătoarele de laborator antrenează aproximativ jumătate (sau ceva mai mult) din cantitatea de aer necesară combustiei complete a gazului, restul de aer fiind extras din mediul ambiant (spaţiul limitrof flăcării). De aceea, în compoziţia flăcării se disting două zone : flacăra aerată, în interior, şi flacăra difuzivă, în exterior (fig. 13 b). Distribuţia termică în cele două flăcări este redată în figura 14 ; zonele negre sînt mai fierbinţi, cele haşurate mai reci, iar în cele nehaşurate nu are loc ardere. Dacă tot aerul necesar combustiei este preamestecat cu combustibilul gazos prin insuflare de aer, flacăra se reduce în volum, rămînînd numai conul interior (*a*, fig. 14), caracterizat prin combustie intensă şi temperatură ridicată. Aerul comprimat se poate alimenta în domeniul de presiuni cuprins între 100 şi 3500 kN/m^2 şi se injectează în curentul de gaz avînd presiune mult mai mică (100 — 2000 kN/m^2). Amestecul rezultat este la presiune mare, are viteză mare şi un raport de utilizare ridicat. Dar vitezele prea mari trebuie evitate, deoarece există riscul separării flăcării şi al acumulării unor amestecuri explozive

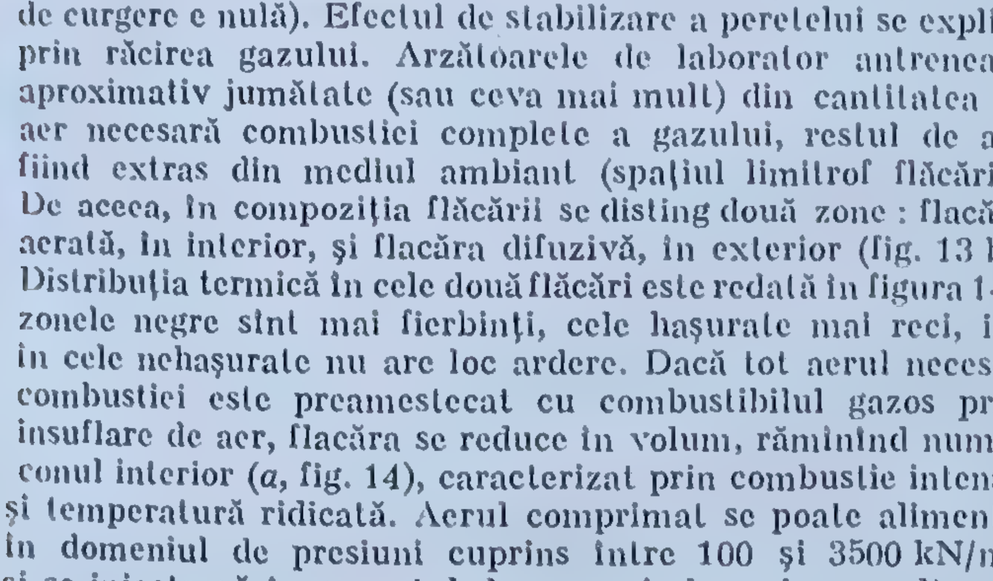


Fig. 13. Arzătoarele Teclu (*a*) şi Bunsen (*b*).

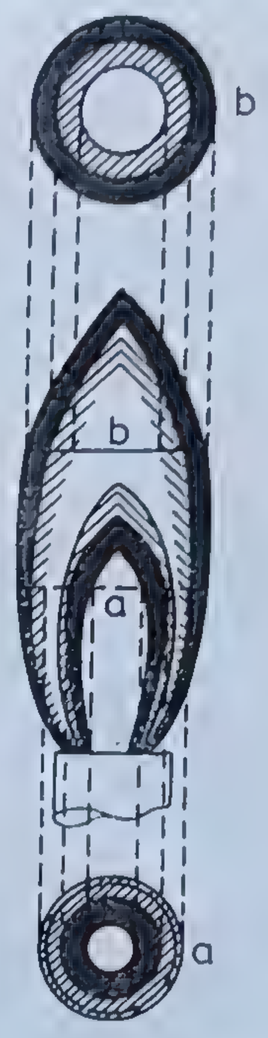


Fig. 14. Flacăra aerată (*a*), flacăra difuzivă (*b*) şi distribuţia termică în acestea.

în spaţiul de combustie. În fig. 15 este schiţat un arzător simplu, cu injecţie de aer, dar în ultimul deceniu s-au realizat şi arzătoare mai elaborate, cu viteză de transfer termic mai mare. Combustia gazelor prezintă o serie de caracteristici vrednice de reţinut. Astfel, la presiune constantă, conform legii difuziei a lui Graham, volumul gazului ce trece prin ajutaj este invers proporţional cu rădăcina patrată a densităţii

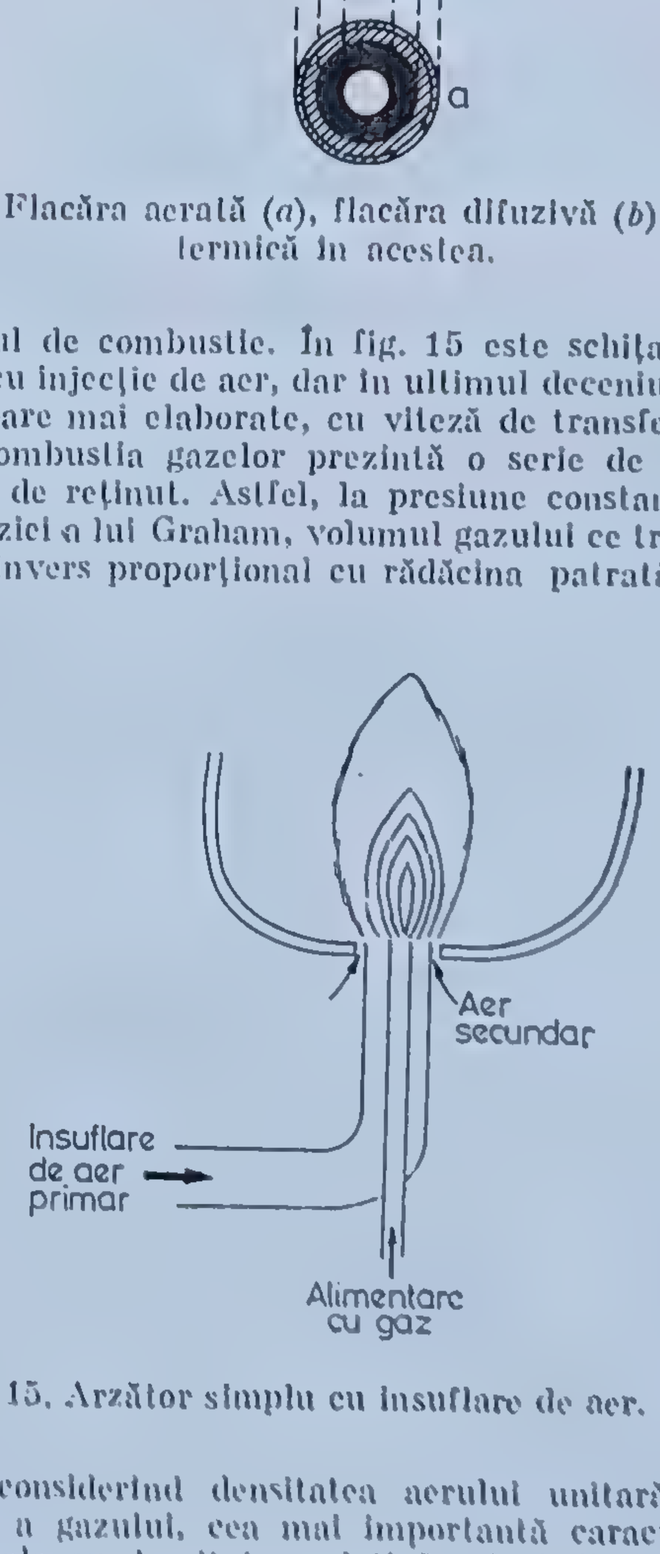


Fig. 15. Arzător simplu cu insuflare de aer.

relative (considerînd densitatea aerului unitară). Puterea calorifică a gazului, cea mai importantă caracteristică, se poate corela cu densitatea relativă prin indicele (sau cifra) Wobbé (*I. W.*) :

$$I.W. = \frac{\text{putere calorifică}}{d_{r,\,gaz}}\ kJ/m^3,$$

unde $d_{r,gaz}$ reprezintă densitatea relativă a gazului ; puterea calorifică se exprimă volumic. Relaţia dintre cifra Wobbé şi viteza de ardere (factorul 100 corespunde vitezei flăcării

de hidrogen) este ilustrată în fig. 16, pentru gazul natural (metan) și gazul de cărbune. Suprafețele haşurate corespund condițiilor de combustie satisfăcătoare, limitele indicînd combustia incompletă, separarea flăcării sau coborîrea flăcării în camera de amestecare. Deplasarea amestecurilor de gaz-aer spre una din cele două zone se poate realiza prin adaos de hidrogen (soldat cu mărirea vitezei de ardere și a cifrei Wobbé) sau de CO, care descreşte cifra Wobbé; un conținut ridicat de hidrocarburi reduce viteza flăcării, dar creşte cifra Wobbé.

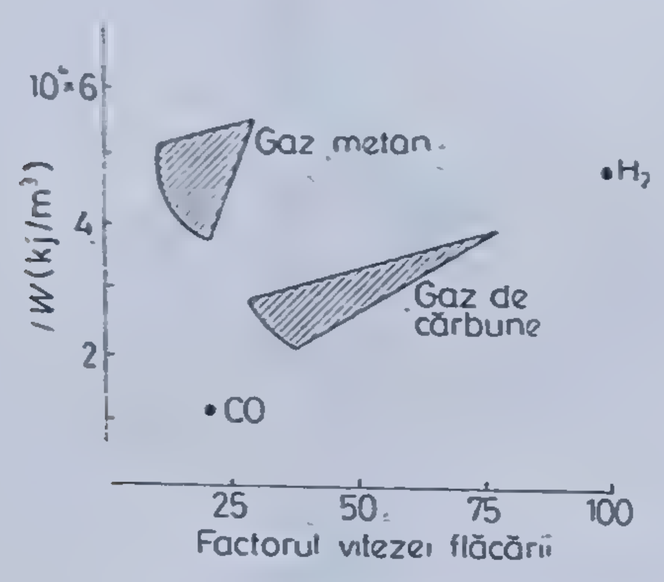


Fig. 16. Limitele combustiei satisfăcătoare.

Valoarea calorică a gazului de cărbune se situează la ~16 600 kJ/m³ și un factor al vitezei flăcării de 32—45 (în comparație cu a hidrogenului, egală cu 100). El se consideră un gaz cu viteză mare, grație conținutului de cel puțin 40% hidrogen, spre deosebire de gazul metan (și gazele naturale), care sînt gaze cu viteză redusă (factorul vitezei flăcării este cuprins între 14 și 15). În schimb, capacitatea calorică a gazelor naturale (~37 000 kJ/m³) depășește dublul valorii gazului de cărbune și necesarul stoechiometric de aer pentru combustie este și el mai mare la cele dintîi. De aceea, nu se pot obține rezultate satisfăcătoare la combustia gazelor naturale în arzătoare de gaz de cărbune, indiferent că sînt aerate sau neaerate. Adaptarea lor necesită modificarea debitului de aer, pentru realizarea unor raporturi mari aer/combustibil și lărgirea ajutajului de alimentare cu gaz natural, pentru micşorarea riscului de separare a flăcării.

Instalații industriale bazate pe combustie

a) *Cazane și cuptoare.* După modul în care căldura degajată în combustie este transferată spre fluxul tehnologic sau spre materialul supus transformării, se disting cuptoare cu încălzire internă, externă și furnale. În cuptoarele cu încălzire internă flacăra sau produșii fierbinți ai combustiei vin în contact nemijlocit cu materialul ce trebuie încălzit și se utilizează combustibili solizi, lichizi sau gazoși. Cuptoarele de oțelărie, cuptoarele metalurgice pentru încălzire, cele din olărie, cuptoarele de ars cărămizile și cimentul constituie exemple din această categorie. În cuptoarele cu încălzire externă transportul termic de la flacără și de la gazele fierbinți are loc radiativ. Ca exemple se pot cita retortele, cuptoarele de cocserie, creuzetele metalurgice, generatoarele de abur (cazane, boilere). Acestea din urmă sînt de mare importanță datorită răspîndirii largi de care se bucură utilizarea industrială a aburului, la diverse presiuni. Se disting 3 tipuri de boilere: pentru încălzirea centrală (1) (de obicei unități mici), ieftine, ușor maniabile și ușor de întreținut, dar mai puțin eficiente, motiv pentru care nu se recomandă la utilizare industrială. Pentru scopuri industriale (2), producînd cantități mari de abur la presiuni moderate, se utilizează cazane (boilere) cilindrice. Apa din tamburul cilindric primește căldura prin tuburi situate longitudinal în interior și din exterior. Generarea de abur la presiune mai mare necesită cazane cu tuburi de apă (3), dispuse de obicei paralel, vertical și în jurul spațiului de combustie. La partea superioară și la cea inferioară a mănunchiului de tuburi se montează cilindri care au roluri diferite: cel superior reprezintă un separator între apa care circulă și aburul umed, iar cel inferior conține apă și particule solide separate din apa care circulă. Circulația apei poate fi întreținută prin convecție naturală sau forțată (pompă). Încălzirea apei se realizează prin radiație și convecție de la produșii de combustie. Pentru îmbunătățirea randamentului, cazanele sînt prevăzute cu economizoare, în care apa de alimentare și, deseori, și aerul necesar combustiei se preîncălzesc. Cazane din cea din urmă categorie se utilizează și la centralele nuclear-electrice. În furnale, materialele ce urmează a fi încălzite sînt amestecate cu combustibil solid (de obicei cocs); ele se alimentează în partea superioară, încărcătura solidă avansînd în virtutea gravitației spre locurile goale create prin lichefiere (la partea inferioară) sau prin gazeificarea unor compuși ai încărcăturii. Aerul pentru combustie se injectează la baza furnalului. Furnalul (cuptorul înalt) utilizat la fabricarea fontei, înalt de vreo 30 m și avînd un diametru (la bază) de vreo 10 m, poate fi utilizat, cu randament foarte bun, și în calitate de cameră de reacție fierbinte; transferul de căldură în furnale este foarte bun, dar depinde de echilibrarea căldurii disponibile din gaze și căldura necesară pentru transformarea încărcăturii ce reacționează. Pentru aceasta se cere ca permeabilitatea încărcăturii la distribuitorul de alimentare să fie uniformă.

b) *Motoare cu ardere internă.* Se disting motoare cu piston, în care arderea are loc prin aprinderea amestecului aer + combustibil fie cu o scînteie (motoare cu benzină), fie prin comprimare (motoare Diesel) și turbine cu gaz. În cele dintîi, combustibilul, în amestec inflamabil cu aerul, este comprimat într-unul din cilindrii motorului și apoi aprins cu ajutorul scînteii ce se produce între electrozii bujiei. Creşterea de presiune asociată cu arderea (explozivă) mișcă pistonul, iar deplasarea lui este transmisă roților vehiculului. Eficiența depinde în principal de factorul de compresie (raportul dintre volumul gazului atunci cînd pistonul se găsește la baza cursei în cilindru și cel corespunzător poziției de vîrf a cursei pistonului); cu cît este mai mare factorul de compresie cu atît e mai bun randamentul. La rîndul său, factorul de compresie depinde esențial de caracteristicile combustibilului, printre care cea mai importantă este cifra octanică (v. *Cifră octanică*). Pentru o combustie corespunzătoare a benzinei se adaugă tetraetilplumb, într-o cantitate de ~0,5 cm³/10³ cm³ benzină. Recent s-au realizat variante de injecție de benzină, motoare Wankel ș.a. În motoarele Diesel, combustibilul este injectat în cilindrii motorului, care conțin aer puternic comprimat. Căldura degajată în compresie (adiabatică) ridică temperatura pînă la 875 K și determină aprinderea spontană a combustibilului atomizat. Combustibilii superiori se caracterizează prin intervale de timp scurte între momentul cînd începe injecția și momentul aprinderii (combustibili cu cifre octanice ridicate, v. *Cifră cetanică*). Totuși, acest interval de timp nu poate fi prea scurt, pentru a permite cursa completă a compresiei. După aprindere, viteza de ardere a combustibilului depinde de viteza de injecție, iar puterea maximă se obține la combustie completă. Excesul de aer, necesar combustiei complete, nu trebuie să depășească o anumită limită, pentru a se evita arderea parțială și refularea fumului gros pe țeava de eșapament, depunerea calaminei pe pereții cilindrului și blocarea ajutajelor. De aceea, sînt de preferat combustibili ce conțin reziduu de cărbune coborît. Timpul necesar arderii complete depinde și de viscozitatea combustibilului, iar caracteristicile acestuia sînt fixate de gabaritele și destinația motorului: viteze mari și gabarite mici (locomotive Diesel) necesită calități superioare, spre deosebire de motoarele voluminoase și solicitate la viteze mult mai mici (propulsia navelor marine). Turbinele de gaz constituie motoare cu ardere internă care nu necesită pistoane pentru transmiterea puterii generate de arderea combustibilului. Se bazează pe efectul reactiv al jetului de gaz asupra sistemului din care este refulat; energia jetului de gaz refulat cu viteză foarte

mare poate fi convertită în energie mecanică şi cu ajutorul unei turbine. Avantajele puterii (şi a propulsiei) produsă pe această cale sînt multiple : simplitatea proiectării, putere specifică mare, lubrifiere ieftină şi simplă, cost redus, intrarea promptă în putere maximă şi absenţa lichidului de răcire. Componentele esenţiale (fig. 17) sînt compresorul centrifugal de aer, camerele de combustie, turbina care se roteşte solidar cu compresorul şi turbina care transmite mişcarea de rotaţie.

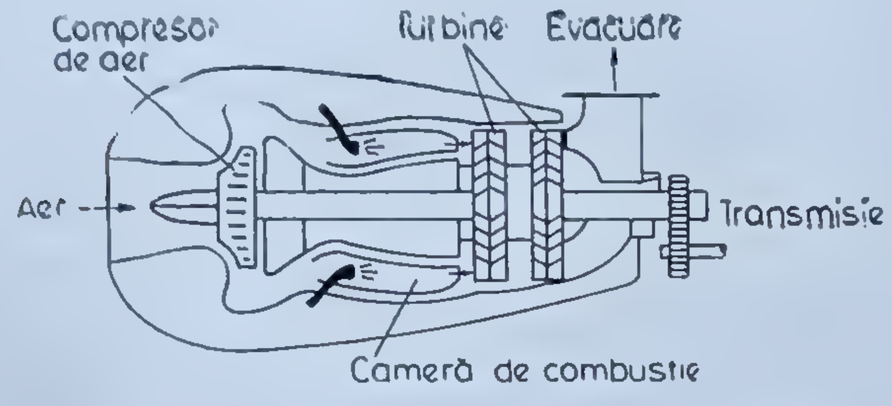


Fig. 17. Turbină de gaz cu funcţionare în circuit deschis.

Deoarece travaliul efectuat de turbină depinde de viteza şi masa gazului şi întrucît densităţile gazelor sînt mici, se recurge la pomparea unui mare exces de aer (raportul aer : combustibil este ~14 :1). Presiunea aerului este de 420 kN/m², iar presiunea cu care este alimentat combustibilul în camera de combustie este de 540 kN/m². O parte din aer este suflat în exteriorul camerelor de combustie, pentru răcirea pereţilor, după care se amestecă cu produşii de ardere fierbinţi ce părăsesc camerele de combustie. Prin aceasta şi gazele arse se răcesc de la ~2070 K la o temperatură cuprinsă între 950 şi 1 200 K ; răcirea este impusă de protejarea turbinelor. Turbinele se pot proiecta pentru propulsie (turbo-jet), sau pentru generarea de energie electrică. În sistemele mai elaborate, gazele fierbinţi evacuate se folosesc pentru preîncălzirea aerului care pătrunde în camerele de combustie ; pe această cale eficienţa poate fi îmbunătăţită cu 25—40 %.

Filiere de conversie a energiei

Alternative directe. Filierele directe nu cad sub incidenţa limitării impuse de teorema lui Carnot (etape intermediare termice) şi, de aceea, se caracterizează prin randamente mai mari decît cele indirecte. Se vor menţiona 3 căi principale, şi anume : transformarea căldurii (1), a energiei chimice (2) şi a energiei radiante (solare) (3) în energie electrică ; aceasta din urmă şi în alternative ce derivă din energia solară, cum sînt energia eoliană, a căderii apelor, a mareelor şi a valurilor. Se va menţiona şi transformarea energiei solare via colectoare în diverse alte forme de energie.

Conversia magnetohidrodinamică (*MHD*) se bazează pe legea lui Faraday conform căreia, dacă un conductor se mişcă într-un cîmp magnetic, în el ia naştere un curent electric într-o direcţie perpendiculară pe direcţia de mişcare şi pe direcţia cîmpului magnetic. Lord Kelvin arătase că apa mareelor (salină şi deci conductoare) dintr-un estuar, aflată în cîmpul magnetic terestru, poate servi ca generator de curent (fig. 18). Ideea modernă a generatorului MHD nu diferă principial de experienţa lordului Kelvin. Fluxul de apă salină este înlocuit de un flux de gaz conductor, ce se scurge cu viteză mare, iar cîmpul magnetic terestru este substituit cu un electromagnet de mare putere. Conducţia gazului se obţine prin ionizarea lui, în urma încălzirii la ~3 000 K şi prin adaos de săruri de metale (alcaline) avînd potenţiale de ionizare joase (fig. 19). Într-un generator MHD care funcţionează în circuit deschis (fig. 20), comburantul (aer/oxigen) este comprimat la vreo 500 kN/m², preîncălzit la ~1 700 K într-un schimbător de căldură (folosind gazele evacuate, care părăsesc generatorul la ~1 800 K) şi alimentat în camera de combustie, unde este amestecat cu combustibilul. Amestecul părăseşte camera de combustie la cca 3 100 K, se destinde

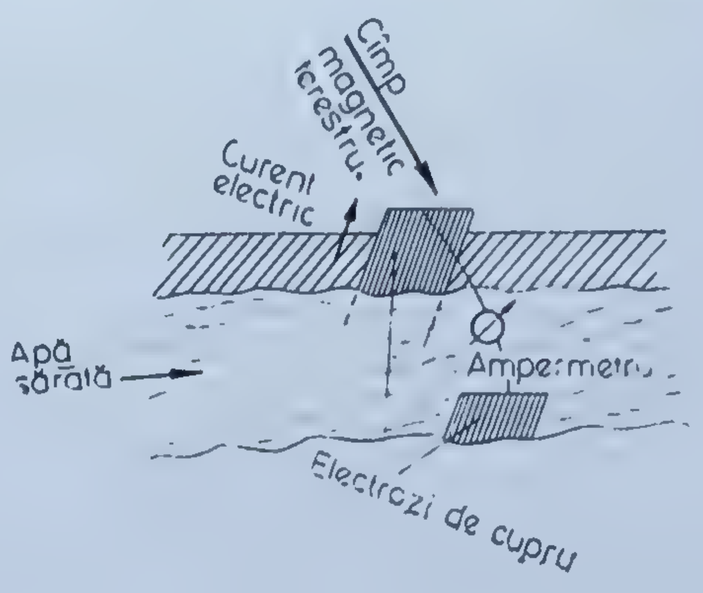


Fig. 18. Generatorul MHD al lui Thomson (Lord Kelvin).

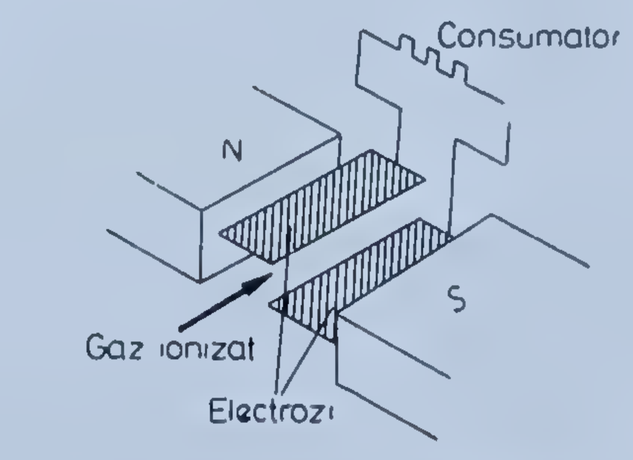


Fig. 19. Principiul generatorului MHD.

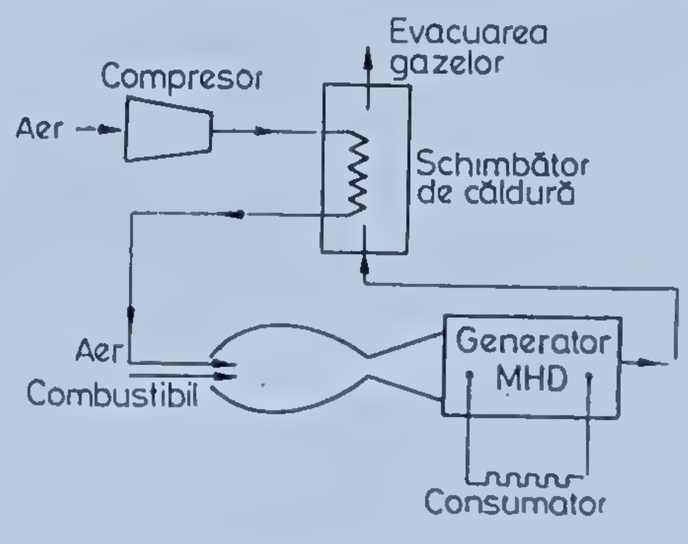


Fig. 20. Schema de principiu a unui generator MHD în circuit deschis.

la 10 kN/m², atingînd viteze foarte mari, şi pătrunde în spaţiul interpolar. Asemenea instalaţii prezintă dezavantajul refulării în atmosferă a unor efluenţi costisitori şi corozivi. S-au cercetat şi instalaţii în circuit închis, în special în alternativa înlocuirii camerei de combustie cu un reactor nuclear, pentru a minimiza riscul contaminării radioactive a mediului ambiant. Realizarea practică a conversiei MHD se loveşte de dificultăţile create de temperaturile foarte ridicate implicate în conversie. De exemplu, pentru o unitate avînd puterea de 100 MW, lungimea generatorului este de 10 m, iar conductivitatea gazului trebuie să fie de minimum 10 A/Vm, ceea ce se poate atinge prin încălzirea gazului la peste 2 300 K. De aceea răspîndirea acestei filiere este condiţionată de elaborarea unor materiale noi, capabile să reziste la condiţiile severe de funcţionare a generatorului.

Conversia termoionică. Această filieră constă în transformarea căldurii în electricitate prin emiterea unui flux de electroni de către un electrod încălzit la temperatură ridicată şi colectarea fluxului de electroni de către un alt electrod (anod), aflat la o temperatură mult inferioară. Conversia termică a fost studiată, încă din 1880 de Edison, în timpul inventării

tubului electronic (diodă). Densitatea de curent termoionic, i, depinde de o serie de parametri :

$$i = AT^2 \exp(-\Phi e_0/kT) \text{ (ecuația Richardson)}$$

unde A este constanta termoionică, Φ — lucrul mecanic de extracție a electronului din emițător, e_0 — sarcina elementară, iar T — temperatura emițătorului. Electronul trebuie să primească suficientă energie pentru a putea fi smuls din metalul catodic (lucrul mecanic de extracție Φ_c) și să învingă bariera sarcinii spațiale (Φ_{ss}). În drumul său spre anod, se înregistrează o pierdere de energie Φ_Ω, datorată rezistenței gazului electronic, iar la impactul cu anodul, se transmite acestuia, sub formă de căldură, travaliul de extracție Φ_a al anodului (fig. 21). Se cer valori potrivite pentru Φ_c și Φ_a și o diferență $\Phi_\Omega - \Phi_{ss}$ minimă. Astfel, pentru un catod care

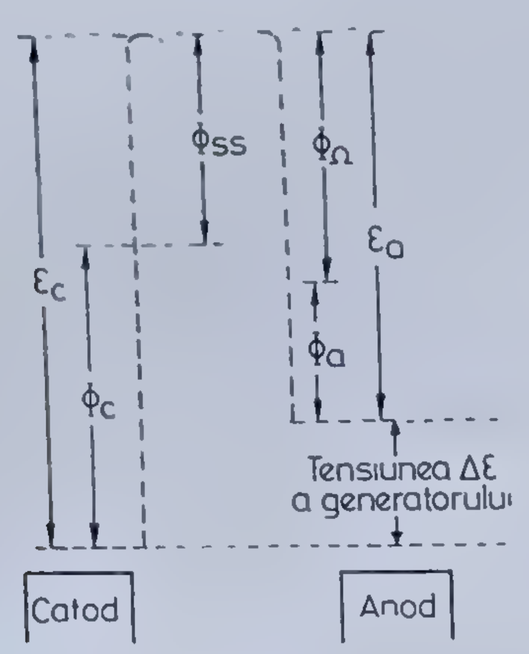


Fig. 21. Principiul conversiei termoionice.

emite electroni prin încălzire la 1773 și 1873 K, valoarea optimă a travaliului de extracție este cuprinsă între 2,3 și 2,4 eV, iar valoarea de 1 eV este satisfăcătoare pentru Φ_a. Problema majoră pentru o bună eficiență a generatorului termoionic o constituie reducerea barierei pe care o reprezintă sarcina spațială. Una din soluții constă în reducerea distanței interelectrodice (~10 μm) și operarea în vid. Convertizoare de acest tip pot produce puteri specifice de 0,6 W/cm² de suprafață catodică, cu un randament de 6 %. Prin utilizarea ionilor Cs^+ pentru neutralizarea sarcinii spațiale, se pot atinge puteri specifice de 12 W/cm² și un randament de 15 % (diodă cu plasmă), dar efectul coroziv al vaporilor de Cs micșorează anduranța sistemului. Deoarece funcționează în domenii de temperatură cuprinse între 1 900 și 2 500 K, convertizoarele termoionice se recomandă cuplate cu reactoare nucleare sau surse de căldură solare. Funcționarea silențioasă, ușurința transportului și compacitatea, care permit o bună densitate de putere masică și volumică, sînt calități relevante ale conversiei termoionice; generatoare de 200 W pot fi realizate într-un volum de 650 cm³, la o masă de 4,5 kg și cu un randament de 13 %.

Conversia termoelectrică. Are la bază efectul Seebeck, descoperit încă în 1822, cînd Seebeck a generat curent electric prin încălzirea joncțiunii a doi conductori metalici diferiți. Parametrul Z exprimă calitățile termoelectrice bune ale materialelor :

$$Z = \frac{S^2}{\varkappa \rho},$$

unde S este coeficientul Seebeck (V/K), $\varkappa$ — conductivitatea termică a materialului (W/m · K) și ρ — rezistivitatea (Ω · m). Bune proprietăți termoelectrice corespund la valori mari ale lui S și valori mici ale mărimilor $\varkappa$ și ρ. Randamentul de conversie a joncțiunilor metalice este foarte mic (~1 %) dar unele joncțiuni de semiconductori n și p au S apropiat de 170 V/K și randamentul de conversie de 10 %. Cercetări cu telurură de bismut (Bi_2Te_3) dopată cu Sb sau Se au condus la valori de 10^{-5} a lui Z, cu un randament de conversie teoretic de 25 %, dependent de domeniul termic. Randamente >10 % se obțin la aproape 900 K, pe semiconductorii p-PbTe, p-GeTe și n-PbTe. Unități de 250 W, care utilizează surse externe de căldură construite în zilele noastre, cîntăresc ~30 kg. Lipsa părților mobile, simplitatea construcției și absența întreținerii le-au făcut atractive pentru vehiculele spațiale (generatoare SNAP). De exemplu, satelitul Transit 4A era echipat cu un generator termoelectric ce cîntărea 2,1 kg, avea un diametru de 12,7 cm, iar granula de plutoniu-238 producea puterea constantă de 2,7 W, timp de 5 ani.

Conversia electrochimică. Conversia electrochimică a energiei constă în transformarea directă a energiei chimice în energie electrică și are o vechime de mai bine de două milenii. Cele mai vechi pile au fost realizate de parții care populau Mesopotamia între 250 î.e.n. și 225 e.n. Ele erau alcătuite dintr-un electrod cilindric de cupru, avînd înălțimea de vreo 10 cm și diametrul de 2,5 cm, care conținea electrolitul (apă de mare? oțet?) și o baghetă concentrică de fier, fixată cu bitum ; pentru a le menține în poziție verticală, pilele erau cimentate în vaze de pămînt ars și se crede că serveau la aurirea (prin galvanizare) a unor obiecte de podoabă. Dar din cauza frămîntărilor istorice din zonă, odată cu dispariția parților se pierde și urma pilei menționate. Conversia electrochimică a energiei este reluată spre sfîrșitul secolului al 18-lea și începutul secolului al 19-lea, într-un context modern, prin lucrările lui Galvani, Volta, Davy, Daniell, Ostwald ș.a. Sistemele în care se realizează conversia electrochimică a energiei, așa-numitele surse (pile) electrochimice sau galvanice se clasifică în pile primare (v. *Pile galvanice*), secundare (convenționale și neconvenționale, v. *Acumulator*) și pile de combustie (v. *Pile de combustie*). În cele dintîi energia electrică se produce pe seama unor reactanți ce se găsesc în pilă în cantitate limitată, epuizarea lor scoțînd pila din uz ; în sursele (pilele) secundare, numite acumulatoare, speciile electroactive, consumate în timpul generării energiei electrice (descărcare) se pot reface cu ajutorul electrolizei (încărcare) ; în pilele de combustie, partenerii de reacție sînt alimentați continuu la electrozi în timpul generării energiei electrice. Energia electrică furnizată în pilă este egală (în condiții reversibile) cu scăderea de entalpie liberă — ΔG a reacției electromotrice active (REMA) : $-\Delta G = z\mathcal{F}E$, unde E este forța electromotoare a pilei (diferența de potențial în circuit deschis), caracteristică de bază a pilei în condiții de echilibru, z — numărul electronilor schimbați în REMA și $\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday. Din cauza fenomenelor ireversibile care au loc la cei doi electrozi în timpul funcționării pilei (sub sarcină pila se găsește în regim dinamic și nu la echilibru), tensiunea la borne $E_B < E$; diferența se regăsește în suma supratensiunilor $\left(\sum_i \eta_i\right)$ ce însoțesc regimul dinamic. Randamentul teoretic (reversibil) se obține prin raportarea travaliului maxim ($W_{max} = \Delta G = -z\mathcal{F}E$) la entalpia liberă ΔH a REMA :

$$r_t = \Delta G/\Delta H = 1 - T\Delta S/\Delta H.$$

În realitate, din cauza îndepărtării de la reversibilitate, în regim dinamic, randamentul efectiv $r_{ef} < r_t$:

$$r_{ef} = -T\Delta S/\Delta H - \sum_i \eta_i/E$$

și depășește 50 %. O altă mărime caracteristică a pilelor galvanice o constituie densitatea de energie, masică (W_g), sau volumică W_ρ, după cum energia livrată se normalizează la unitatea de masă sau la unitatea de volum. Pentru calcularea acestor parametri trebuie cunoscute capacitățile (masice L_g

sau volumice L_v) ale materialelor active de la anodul și catodul pilei :

$$L_g = 10^3 z\mathcal{F}/M = 26{,}8 \cdot 10^3\, z/M \ (\text{Ah/kg})$$

și

$$L_v = 10^3 z\mathcal{F}d/M = 26{,}8 \cdot 10^3 z d/M \ (\text{Ah/dm}^3)$$

unde d reprezintă densitatea (kg/dm³) iar M — masa atomică sau moleculară a speciilor în discuție. Cunoscînd tensiunea la borne E_B, densitățile de energie se exprimă prin egalitățile :

$$W_g = \frac{E_B}{\frac{1}{L_{g,a}} + \frac{1}{L_{g,c}}} \ (\text{Wh/kg}) \text{ și } W_v = \frac{E_B}{\frac{1}{L_{v,a}} + \frac{1}{L_{v,c}}} \ (\text{Wh/dm}^3);$$

cu indicii a și c s-au simbolizat anodul și catodul. Tabelele 11 și 12 conțin date referitoare la L_g, L_v, W_g și W_v ale unor materiale anodice și catodice și respectiv la unele cupluri de materiale anodice și catodice.

Tabelul 11

Valorile unor capacități masice și volumice ale unor materiale electrochimice active

Materialul	L_g(Ah/kg)	L_v(Ah/dm³)
A. *anodic*		
H_2	26 590	2,19
Li	3 850	2 060
Mg	2 210	3 840
Al	2 980	8 040
Fe	1 440	11 330
Zn	820	5 850
Cd	477	4 120
Pb	259	2 930
B. *catodic*		
F_2	1 410	2,19
O_2	3 350	4,39
MnO_2	308	1 550
CuO	674	4 370
Ag_2O	231	3 220
Ag_2O_2	433	1 650
HgO	248	2 760
PbO	224	2 100

Tabelul 12

Densități masice și volumice de energie ale unor perechi de materiale anodice și catodice (nu se includ masele celorlalte componente din pilă)

Perechea de materiale	$E°$ (V)	W_g (Wh/kg)	W_v (Wh/dm³)
H_2-O_2	1,23	3 660	1,80
$Li-F_2$	5,92	6 120	13,0
$Mg-HgO$	2,70	621	4480
$Pb-PbO_2$	1,81	217	2220
$Zn-Ag_2O$	1,72	487	3570
$Zn-O_2$	1,65	1 000	7,23
$Zn-MnO_2$	1,51	345	1890
$Zn-HgO$	1,35	257	2530

Pe lîngă substanțele electrochimic active, pila mai conține electrolit, elemente de separare a electrozilor, materiale de etanșare, conductori de legătură, bac etc. De aceea, densitățile de energie practice ale surselor galvanice în uz au valori de cîteva ori mai mici decît cele din tabelul 12. Cuplurile caracterizate prin FEM foarte mare sau anozii metalelor alcaline (alcalino-pămîntoase ș.a.) nu sînt compatibile cu mediul apos, recurgîndu-se la medii aprotice. Viteza REMA depinde de viteza etapei determinante de viteză, edv (v. *Cinetică de electrod*). Limitările cinetice se asociază cu diminuarea performanțelor pilei, exprimată prin supratensiunile de la cei doi electrozi. Supratensiunea globală, $\Sigma\eta_j$, menționată mai sus, constă din componentele datorate unui transfer de sarcină lent (supratensiune de activare sau de transfer de sarcină), unui transport lent de specie reactivă spre electrod (supratensiune de transport) și rezistenței soluției de electrolit (supratensiune ohmică). Atunci cînd electrodul este poros sau electrocatalizorul utilizat (v. *Electrocataliză*) manifestă conductivitate mică, rezistența electrodului poate contribui substanțial la valoarea supratensiunii ohmice. Considerînd reacția potențial activă (RPA) :

$$O + ze^- \rightleftharpoons R,$$

unde O și R reprezintă formele oxidată respectiv redusă a speciei electroactive și se consideră edv transferul de sarcină, viteza reacției, exprimată cu ajutorul densității de curent i, este legată de supratensiune prin relația Butler-Volmer (v. *Cinetică de electrod*) :

$$i = i_0 \exp(-\vec{\alpha} z\mathcal{F}\eta_j/RT) - \exp(\overleftarrow{\alpha} z\mathcal{F}\eta_j/RT)$$

unde i_0 este densitatea de curent de schimb, iar $\vec{\alpha}$ și $\overleftarrow{\alpha}$ — coeficienții de transfer în sensurile catodic și anodic. În regim de lucru (dinamic, pila furnizează energie electrică), cînd viteza „intrinsecă" i_0 este net depășită ($i > i_0$), supratensiunea anodică (pentru RPA catodică) și respectiv cea catodică (pentru RPA anodică) se pot neglija și explicitarea supratensiunii în funcție de densitatea de curent ne conduce la relațiile :

$$\eta_{cat} = -(RT/\vec{\alpha} z\mathcal{F}) \ln(i/i_0)$$

sau

$$\eta_{cat} = \frac{0{,}059}{z\vec{\alpha}} \lg(i/i_0) \quad (\text{la } 298 \text{ K})$$

și

$$\eta_{an} = (RT/\overleftarrow{\alpha} z\mathcal{F}) \ln(i/i_0)$$

sau

$$\eta_{an} = \frac{0{,}059}{z\overleftarrow{\alpha}} \lg(i/i_0) \quad (\text{la } 298 \text{ K})$$

Reprezentînd grafic în funcție de $\lg(i/i_0)$, se obțin curbe pe care creșterea supratensiunii este mai pronunțată la densități de curent mai mici și mai lentă la i mari (fig. 22 a). Totodată,

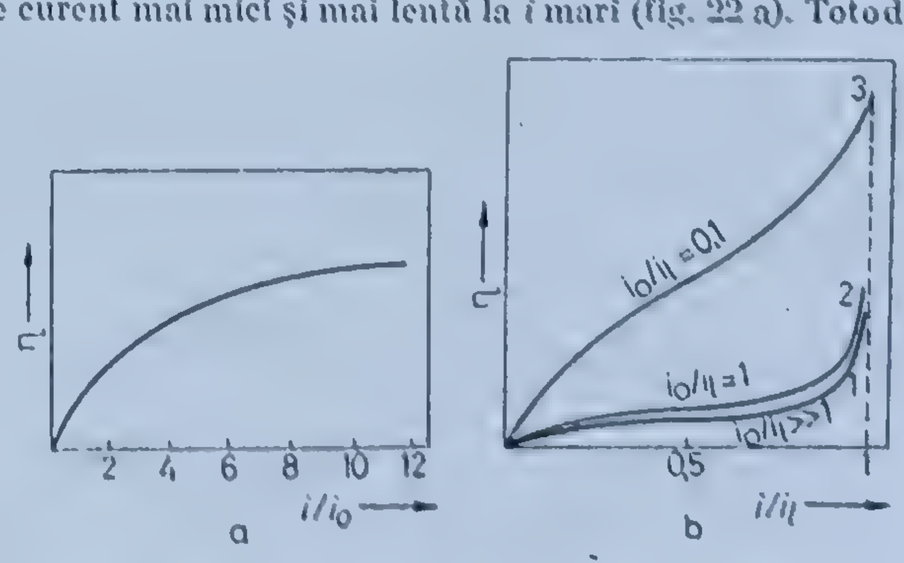


Fig. 22. Evidențierea supratensiunii de activare (*a*) și de difuzie (*b*).

din ecuațiile de mai sus rezultă că η (și deci diminuarea FEM) este cu atît mai mică, la i dat, cu cît i_0 este mai mare. Fie, de exemplu, $i_0 = 10^{-7}$A/cm³ (i_0 este cuprins, în general, între 10^{-13} și 10 A/cm²), $z = 1$, $\alpha(= \beta) \simeq 0{,}5$ și descărcarea cuplului electrochimic cu $i_0 = 10^{-2}$ A/cm²; în aceste condiții $\tau_{cat} = -590$ mV, la 298 K. Valori mai mari ale coeficientului de transfer vor da supratensiuni mai mici și reciproc. Dacă se respectă aceleași condiții ca mai sus, dar i_0 al cuplului electrochimic este 10^{-2} A/cm², diminuarea FEM valorează doar 118 mV. Se știe (v. *Cinetică de electrod*) că dacă aportul de specie activă spre electrod nu se face cu viteză deajuns de mare, pentru a menține concentrația de la interfață la valoarea egală cu aceea din volumul soluției, diferențele dintre concentrațiile c_i^s și c_i^v de la interfață și din volumul soluției determină apariția controlului cinetic datorat transportului și implicit a unei supratensiuni de transport; dacă transportul este difuziv, avem de-a face cu supratensiunea de difuzie. Ecuația Butler-Volmer se modifică, devenind:

$$i = i_0 \left[\frac{c_0^s}{c_0^v} \exp(-\vec{\alpha} z \mathcal{F} \eta / RT) - \frac{c_R^S}{c_R^v} \exp(\overleftarrow{\alpha} z \mathcal{F} \eta / RT) \right].$$

În condiții de difuzie staționară și adoptînd modelul de difuzie al lui Nernst, densitățile de curent $\vec{i}$ și $\overleftarrow{i}$ depind direct proporțional de gradientul de concentrație:

$$\vec{i} = z\mathcal{F} D_0 \frac{c_0^v - c_0^s}{\delta}$$

și

$$\overleftarrow{i} = z\mathcal{F} D_R \frac{c_R^v - c_R^s}{\delta}$$

unde δ reprezintă grosimea (cm) a stratului de difuzie, iar D_i — coeficienții de difuzie ai speciilor implicate în RPA (REMA). Concentrațiile superficiale c_i^s depind de potențialul de electrod și, la valori destul de negative (sau pozitive), se pot anula. În aceste condiții se definesc valori limită de densități de curent, $\vec{i_l}$ și $\overleftarrow{i_l}$:

$$\vec{i_l} = z\mathcal{F} D_0 \frac{c_0^v}{\delta}$$

și respectiv

$$\overleftarrow{i_l} = z\mathcal{F} D_R \frac{c_R^v}{\delta}$$

Folosind relațiile de mai sus, pentru exprimarea rapoartelor c_i^s/c_i^v, se ajunge la relația:

$$i = i_0[(1 - \vec{i}/\vec{i_l})\exp(-\vec{\alpha} z \mathcal{F} \eta / RT) -$$

$$- (1 - \overleftarrow{i}/\overleftarrow{i_l})\exp(\overleftarrow{\alpha} z \mathcal{F} \eta / RT)]$$

Atunci cînd $i_0 \ll \vec{i_l}$ sau $\overleftarrow{i_l}$, efectul datorat difuziei se poate neglija și RPA/REMA este controlată de supratensiunea de activare (transfer de sarcină). Dacă însă $\vec{i_l}$ sau $\overleftarrow{i_l} < i_0$, supratensiunea de difuzie devine importantă, iar cînd $\vec{i_l}$ sau $\overleftarrow{i_l} \ll i_0$, relația de mai sus se poate scrie:

$$\eta_l = \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln\left(\frac{1 - \vec{i}/\vec{i_l}}{1 + \overleftarrow{i}/\overleftarrow{i_l}}\right)$$

și se poate vedea că i nu poate depăși valoarea limită $\vec{i_l}$ sau $\overleftarrow{i_l}$ și că η și, deci, scăderea FEM, este mică și la valori ale densității de curent i apropiate de valorile limită, spre deosebire de supratensiunea de activare, unde variația lui η este mare tocmai la valori mici ale raportului i/i_0 (fig. 22 a). Din punctul de vedere al conversiei electrochimice a energiei este preferabilă alegerea unor REMA caracterizate prin i_0 mari fiind satisfăcută inegalitatea $i_l \ll i_0$ (curbele 1 și 2 din fig. 22 b), care permite supratensiuni minime pînă la $i \to i_l$. Chiar și în cazul $i_l = i_0$ (curba 2, fig, 22 b) η rămîne mic și efectele difuzive sînt predominante. Cînd $i_0 \ll i_1$ (fig. 22 a), η_l este apreciabilă din cauza vitezei reduse a transferului de sarcină. În sfîrșit, cînd $i_0 = 0{,}1\ i_l$ (curba 3, fig. 22 b) condițiile sînt nefavorabile și ambele supratensiuni (de activare și de difuzie) contribuie substanțial la fixarea supratensiunii globale; creșterea rapidă inițială a supratensiunii se datorează în principal efectelor de transfer de sarcină, iar spre densități de curent $i \to i_l$, creșterea puternică a supratensiunii este explicabilă prin controlul difuziv al cineticii de reacție. Aceasta se constată, adeseori, în cazul pilelor aflate în regim de funcționare, atunci cînd i_0 se situează între 10^{-3} și 1 A/cm², în timp ce i_l este de obicei mai mare decît 10^{-1} A/cm². Cea de a 3-a componentă a supratensiunii se datorează conductibilității finite a electrolitului și, în cazul unor electrozi plan-paraleli, separați prin distanța d(cm), ea se calculează cu egalitatea:

$$r_\Omega = \frac{id}{\varkappa},$$

unde $\varkappa$ este conductivitatea electrolitului ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$). Relația sugerează că minimizarea componentei ohmice a supratensiunii se realizează pe două căi, și anume, micșorînd distanța imterpolară și mărind conductibilitatea electrolitului. În încheiere se poate menționa că optimizarea ideală a unei surse de curent urmărește realizarea unor densități de energie și de putere maxime, ceea ce reclamă satisfacerea simultană a următoarelor deziderate: reacția electromotric activă să aibă o FEM maximă și o masă echivalentă minimă a reactanților; reacții de electrod rapide, cu i_0 mare și $i_l \ll i_0$, pentru minimizarea supratensiunii de activare; densități de curent limită maxime, ceea ce se obține la concentrații mari de reactanți și cu structuri optimizate de electrozi; distanță interpolară minimă și conductibilitatea electrolitului maximă; solubilitatea produșilor obținuți la descărcarea pilei trebuie să fie mare la pilele primare și mică la cele secundare: reactanții să fie foarte greu solubili în electrolit, pentru a se evita difuzia de la un electrod la celălalt și autodescărcarea chimică a pilei; electrozii și electrolitul să fie stabili vreme îndelungată, pentru a asigura o viață cît mai lungă a pilei. Din păcate, condițiile enumerate mai sus sînt rareori compatibile una cu cealaltă, astfel că în sistemele reale funcționarea în condiții optime reprezintă de fapt un compromis, mai mult sau mai puțin reușit, în comparație cu modelul ideal. În tabelul 13 sînt redate unele caracteristici ale pilei Leclanché, în variantă convențională și cu electrolit alcalin, în comparație cu alte două pile, în care depolarizantul catodic este diferit

de MnO_2, iar în tabelele 14 și 15 cîteva date referitoare la acumulatoare convenționale și neconvenționale. Tabelul 16 conține informații despre acumulatoare neconvenționale, aflate în fază de cercetare avansată.

Tabelul 13

Caracteristicile unor pile uscate derivate de la pila Leclanché

Pila/electrolit	E_B(V)	W_g(Wh/kh)	W_v(Wh/l)	Preț relativ
Zn — MnO_2/NH_4Cl	1,25	50—60	100—120	1
Zn — MnO_2/KOH	1,1—1,2	80	210	2
Zn — HgO/KOH	1,1—1,3	80—100	270—370	5
Zn — AgO/KOH	1,5	120—190	370	10

Tabelul 14

Principalele caracteristici ale unor acumulatoare convenționale

Tipul de acumulator	E_B(V)	W_g(Wh/kg) (valori practice)	Număr de cicluri de încărcare-descărcare
Pb—PbO_2	2,1	10—40	500—1500
Ni—Fe	1,6	25—36	3000
Ni—Cd	1,35	25—30	1 000—2 000
Ag*—Zn	1,6	70—130	50
Ag*—Cd	1,5	45—60	~200

Tabelul 15

Probleme ridicate de realizarea acumulatoarelor neconvenționale Na-S și aliaj Li-sulfură metalică

Materialul	Problema	Consecințe	Soluție
A. *Acumulatorul sodiu-sulf*			
β″-alumină	Eroziune la încărcare, la interfața β″-alumină/sodiu.	Degradarea acumulatorului	Identificarea morfologiei optime a β″-aluminei
	Identificarea limitelor de impuritate tolerate	Cost ridicat	Experimentarea corelației dintre anduranță și conținut de impurități
	Fabricare costisitoare	„	Compararea metodelor de obținere (presare izostatică și electroforeză)
Garnituri	Etanșarea contactului dintre β″-alumină și containerul electrodului pozitiv	Pierderi (scăpări) de substanță	Realizarea de noi materiale de etanșare
Containerul materialului pozitiv	Coroziunea la potențial anodic (încărcare)	Distrugerea containerului, micșorarea densității de energie	Acoperiri protectoare
Catodul de polisulfură	Supratensiune de încărcare mare, costul ridicat al pîslei grafitate	Utilizarea ineficientă a materialului activ; randament de tensiune scăzut; cost ridicat	Îmbunătățirea colectorului de curent și a transferului de sarcină
B. *Acumulatoare cu aliaj de litiu-sulfură metalică*			
Anodul LiAl	Variația dimensiunii particulelor în timp	Pierderi de capacitate; scurtcircuite	Găsirea unor componenți de aliere pentru stabilizarea morfologiei
Anodul Li_5Si	Fragilizarea prin Si a colectorului de curent (fier)	Coroziunea colectorului de curent, pierderi de capacitate	Protejarea prin acoperire a colectorului; elaborarea unor utilaje ternare pentru împiedicarea migrării Si
Separatorul de BN	Stabilitate redusă, elaborare costisitoare	Cost ridicat, scurtcircuit	Identificarea de materiale separatoare stabile; componenți convenabili
Catodul de FeS	Formarea unor compuși ce conțin Fe, S, O, K și Li, cu electrolitul (LiCl + KCl)	Scăderea capacității; micșorarea densității de energie	Schimbarea electrolitului; adaos pentru evitarea fazelor neelectrochimic active
Colectorul catodic	Structurile feroase se corodează la potențialul anodic al FeS	Pierderi de materiale active	Protejarea prin acoperiri anticorozive

Tabelul 16

Surse electrochimice secundare (acumulatoare) neconvenționale, în fază de cercetare avansată

Sistemul	FEM	Densitate teoretică (Wh/kg)	Energie practică	Densitate de putere de vîrf (W/kg)	Randament electrochimic (%)	Anduranță (nr. de cicluri)
$Zn/KOH_{aq}/NiOOH$	1,7	373	75	150	15	150
$Zn/ZnCl_{2,aq}/Cl_2$	2,1	461	70	60	60	1000
$Zn/ZnBr_{2,aq}/Br_2$	1,8	430	60	75	65	1000
$Fe/KOH_{aq}/aer$	1,2	720	90	30	45	200
$Zn/KOH_{aq}/aer$	1,6	1310	80	80	35	100
$Li_4Si/LiCl + KCl/FeS_2$	1,8	944	120	100	75	100
$LiAl/LiCl + KCl/FeS$	1,3	458	60	80	70	300
$Na/\beta''-Al_2O_3/S$	2,0	758	100	100	75	1500

Conversia energiei solare în energie electrică. Conversia fotovoltaică. Efectul care stă la baza conversiei fotovoltaice a fost descoperit de Becquerel (1839) și constă în apariția unui curent electric în urma expunerii la lumină a unei joncțiuni $p-n$ (fig. 23); fotonii care posedă suficientă energie excită prin ciocnire electronii din semiconductor, care devin liberi, în locul lor apărînd goluri. Deoarece procesul se desfășoară la o joncțiune $p-n$, regiunea p devine pozitivă, iar cea n, negativă și dacă cele două regiuni sînt conectate printr-un conductor extern, prin el se va scurge un curent electric. Între densitatea de curent i_j datorată scurgerii de goluri și tensiunea E_B la joncțiune există următoarea relație:

$$i_j = i_s[1 - \exp(E_B\mathcal{F}/RT)]$$

unde i_s este dentitatea de curent de saturație (sau de întuneric). Densitatea de curent i ce traversează circuitul exterior

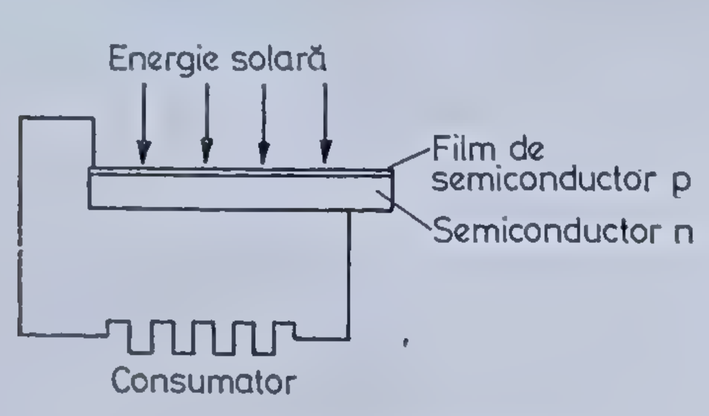


Fig. 23. Pila fotovoltaică.

valorează $i = i_p + i_j$, unde i_p este densitatea de curent generată de transportul electronilor prin joncțiune, în urma iluminării semiconductorului p. Randamentul maxim ce se poate obține dintr-o pilă fotovoltaică (solară) este de vreo 20 %. Cele mai multe pile se construiesc cu siliciu, care, în ciuda frecvenței sale naturale mari, rămîne încă scump, din cauza unei tehnologii de elaborare foarte pretențioase. Se cercetează și pile cu CdS, mult mai ieftine, dar care au un randament de conversie mult mai mic (3—4 %) decît al siliciului (~15 %). Dacă celula este destul de subțire, se pot atinge densități masive de putere de 200 W/kg. Întrucît materia primă (energia solară) este gratuită, randamentul conversiei are importanță secundară, prețul pilei fiind fixat, practic, de costul materialului semiconductor. Pilele solare sînt mult mai ușoare decît alte convertizoare directe de energie și s-au construit pentru programele spațiale, în gama de puteri cuprinsă între mW și kW; au o bună anduranță și nu necesită temperaturi ridicate de funcționare. Pentru generarea continuă a energiei electrice este necesară cuplarea lor cu sisteme de stocare, cum sînt acumulatoarele, eventual pile de combustie H_2-O_2, capabile de funcționare reversibilă.

Conversia fotoelectrochimică. Transformarea energiei solare în energie chimică și/sau energie electrică la interfețele semiconductor-electrolit iradiate constituie obiectul conversiei fotoelectrochimice. Fenomenul a fost observat de Becquerel (1839), dar înțelegerea aspectelor fundamentale, strîns legate de electrochimia semiconductorilor, nu a venit decît după mai bine de un secol (Gerischer și alții). Fenomenul implică generarea de perechi electron-gol, prin fotoexcitare (ca la conversia fotovoltaică), urmată de separarea lor, de excitarea unor molecule participante la reacție (aflate în electrolit) și transferul de sarcină; se poate vizualiza prin fotocurentul sau fototensiunea aferente. Interesul mare suscitat de conversia fotoelectrochimică este justificat prin dubla ei finalizare: prepararea hidrogenului, prin fotoelectroliza apei, și generarea de fotocurent. În cea dintîi variantă, fotoelectrochimia oferă o cale elegantă de stocare a energiei solare sub formă de energie chimică, iar cea de-a doua reprezintă alternativa de producere a energiei electrice mai avantajoasă decît conversia fotovoltaică, deoarece e mult mai ieftină decît aceasta din urmă. Funcționarea cu succes a pilelor fotoelectrochimice este condiționată de judicioasa corelare a unor niveluri energetice din semiconductor (nivel Fermi; energia golului de bandă, nivelul benzii de conducție și al benzii de valență — la interfața semiconductor-electrolit și în volumul semiconductorului) și potențialele redox ale speciilor implicate în interacțiune și aflate în electrolit, GaAs, CdTe și CdSe reprezintă semiconductori caracterizați prin randamente de conversie maxime și sînt avantajoase cuplurile n-CdSe—$Ce^{4+/3+}$ și p-GaAs—$Eu^{3+/2+}$. Interfața semiconductor-electrolit se asociază cu o interfață metal (nobil)-electrolit (aceasta din urmă poate fi comun). Reacțiile dintr-o pilă fotoelectrochimică (PFE) realizată dintr-un semiconductor n și contraelectrodul M sînt:

$Red + y^+ \rightarrow Ox$ (reacție anodică la semiconductorul n)

și

$Ox + e^- \rightarrow Red$ (reacție catodică pe metal)

iar atunci cînd semiconductorul este *p*, reacţiile sînt :

$e^- + Ox \rightarrow Red$ (reacţie catodică pe semiconductor *p*)

şi

$Red + g^+ \rightarrow Ox$ (reacţie anodică pe metal)

g_+ simbolizează golul pozitiv. Avînd caracter oxidant, reacţia de gol cauzează fotocoroziunea semiconductorului *n*. Protejarea acestuia se poate realiza prin funcţionalizarea suprafeţei semiconductorului sau prin modificarea solventului. În ambele cazuri substanţa protectoare joacă un rol de mediator în transferul de sarcină, oxidîndu-se el în locul electrodului semiconductor. La fotoelectroliza apei limitele benzii interzise trebuie să depăşească (în ambele sensuri) potenţialele redox ale sistemelor H^+/H_2 şi respectiv O_2/O^{2-}. Uneori depăşirea acestor limite (sau a uneia din ele) se realizează prin polarizarea interfeţei cu ajutorul unei surse de curent externe. *Convertizoarele fotogalvanice* se bazează pe reacţia la electrod a unor compuşi generaţi într-o reacţie chimică organică. Pe lîngă cei doi electrozi inerţi, pila conţine, dizolvaţi în electrolit, un colorant susceptibil de oxidare sau reducere şi un sistem redox care acţionează ca acceptor, respectiv donor de electroni. De exemplu, colorantul poate fi complexul $Ru(bipy)_3^{2+}$, iar acceptorul de electroni ionul Fe^{3+}. La întuneric are loc echilibrul :

$$Ru(bipy)_3^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ru(bipy)_3^{3+} + Fe^{2+}.$$

Deoarece potenţialul redox normal standard al cuplului $Ru(bipy)^{3+/2+} = 1{,}2$ V/EHN, iar $\varepsilon^0_{Fe^{3+/2+}} = 0{,}7$ V/EHN, echilibrul este puternic deplasat spre stînga, şi, în întuneric, nu se măsoară nici o diferenţă de potenţial între cei doi electrozi. Iluminarea în preajma unuia din electrozi determină excitarea colorantului, declanşarea reacţiei fotochimice, distrugerea echilibrului şi apariţia unei fototensiuni în circuitul exterior :

$$Ru(bipy)_3^{2+} + h\nu \rightarrow [Ru(bipy)_3^{2+}]^*$$

$$[Ru(bipy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \rightarrow Ru(bipy)_3^{3+} + Fe^{2+}$$

valoarea şi semnul fototensiunii depind de cinetica de electrod şi, în cazul de faţă, se cifrează la $\sim 0{,}2$ V. Valoarea maximă observată este de 0,45 V la sistemul Fe-tionină, dar puterea maximă de ~ 70 $\mu W/cm^2$, calculată pe baza unor estimări teoretice, duce la concluzia că, deocamdată, sistemele fotogalvanice nu prezintă interes tehnologic.

Filiere bazate pe energia solară indirectă. a) Energia eoliană. Rezerva mondială a energiei rezultate din vînt şi din valurile mărilor şi oceanelor se estima în 1977 la $3{,}7 \cdot 10^8$ MW, dar o fracţiune substanţială din aceasta era inaccesibilă exploatării. Se poate demonstra că puterea maximă P a vîntului obţinută într-o moară de vînt (avînd randamentul de 60 %) este $P = 0{,}36\ V^3$ W/m^2; V reprezintă viteza vîntului (m/s). Deoarece puterea este proporţională cu V^3, viteza devine factorul de primă importanţă în proiectarea rotorului şi în alegerea zonelor de amplasare a acestuia ; se cer cunoscute zonele cu exploatare economică, disponibilitatea vîntului de-a lungul anului şi limitele superioare şi inferioare ale vitezei. Vitezele medii anuale variază între 0,5 şi 18 m/s ; limita inferioară se înregistrează în Dibrugarp (Assam, stat în Estul Indiei), iar pe vîrful muntelui Washington (1920 m) media atinge 15,2 m/s. O exploatare economică necesită viteze cuprinse între 6,5 şi 11,5 m/s, oferind puteri de 100—550 W/m^2. Structurile ce trebuie să transforme energia eoliană în energie electrică trebuie astfel proiectate încît să reziste la solicitări maxime. De aceea, ele se construiesc pentru a rezista la o limită 8 pe scara Beaufort (20,6 m/s). În fig. 24 este reprezentată

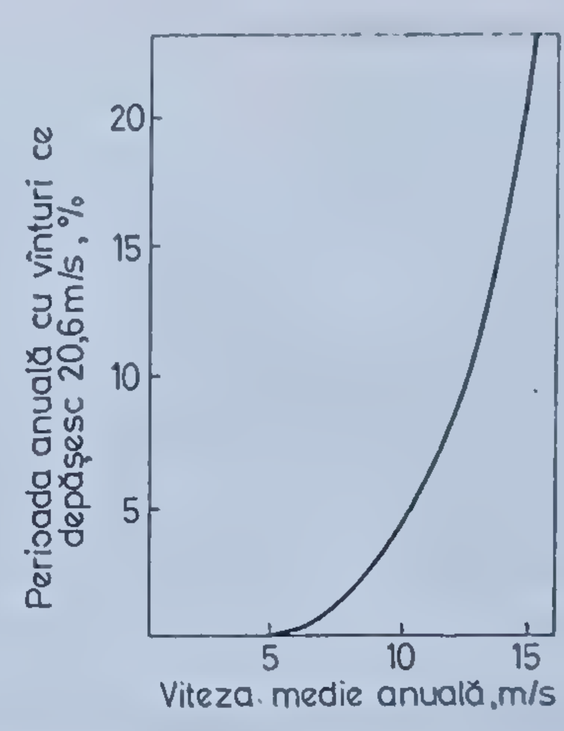


Fig. 24. Durata vînturilor cu viteze > 20,6 m/s, în funcţie de media anuală a vitezelor.

dependenţa dintre perioada anului (exprimată procentual) în care utilizarea convertizorului eolian e interzisă, în funcţie de valoarea medie anuală a vîntului ; se observă dependenţa exponenţială a celei dintîi în funcţie de cea de a doua. De exemplu, la media anuală de 10 m/s exploatarea instalaţiei este riscantă într-o perioadă de timp ce reprezintă aproape 5 % din an. O curbă similară se poate trasa în legătură cu limita inferioară a vitezei vînturilor (fig. 25) ; funcţionarea

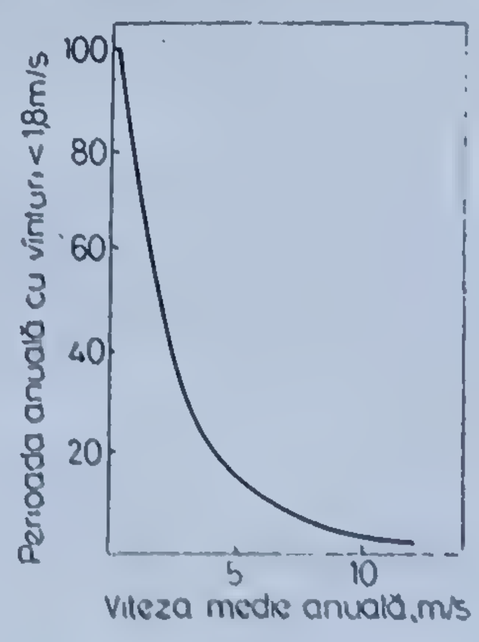


Fig. 25. Limitarea impusă în exploatare de vînturi având viteze < 1,8 m/s.

satisfăcătoare nu este posibilă sub 1,8 m/s. Exploatarea la eficienţă maximă reclamă menţinerea orientării în direcţia

vîntului, ceea ce pentru un rotor de tip elice pune probleme dinamice severe și cere soluții constructive nu lipsite de dificultate. În fig. 26 este reprodusă o structură de rotor avînd axă verticală; axele rotorilor și structura suportului coincid. Ansamblul ce corectează orientarea rotorului nu mai este necesar, dar nici randamentul de conversie nu atinge valorile obținute la structura de elice (randamentul maxim $\sim 60\%$). Deoarece puterea unei mori de vînt mari nu depășește 1 MW, rezultă că înlocuirea unei centrale mari (avînd, de exemplu, puterea instalată de 4 000 MW), ar necesita vreo 4 000 de

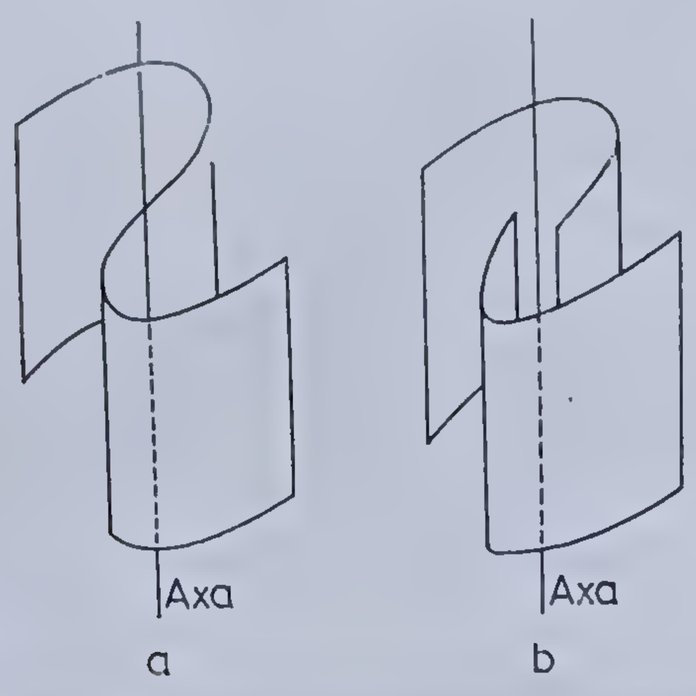


Fig. 26. Tipuri de rotori utilizați în conversia eoliană a energiei: în formă de *S* (*a*) și Savonius (*b*).

mori de vînt, lucru greu de imaginat. De aceea, se apreciază că dezvoltarea conversiei eoliene se va limita la acoperirea unor necesități existente în locuri izolate, pomparea apei ș.a.

b) *Conversia hidroelectrică*. Puterea hidroelectrică se generează prin căderea apei de la un nivel superior la altul inferior. Apa de la nivelul superior se găsește, de obicei, într-un lac de acumulare, dar există și hidrocentrale, cum ar fi cea de pe Niagara, unde nu există lac de acumulare. În cădere, energia cinetică a apei este convertită în energia cinetică de rotație a unui rotor, cuplat cu un generator. Randamentele de conversie în hidrocentrale depășesc 70%, ceea ce reprezintă dublul randamentului unei termocentrale. Transformarea este reversibilă: atunci cînd nu este necesară generarea de energie apa se poate pompa în rezervorul superior. Această funcționare (bazată pe stocarea prin pompare) este avantajoasă în cazul cînd capacitatea lacului de acumulare nu este deajuns de mare pentru a asigura o funcționare continuă a centralei. Turbinele utilizate în conversia hidroelectrică sînt foarte eficiente și realizate astfel încît să extragă maximum de energie cinetică din căderea de apă. Apa este obligată să descrie o spirală pe al cărei parcurs sînt dispuse niște vane de ghidaj ce o îndreaptă spre palete (sau cupe). Deși costul unei centrale hidroelectrice este foarte mare, cheltuielile de întreținere mici și randamentul de conversie mare explică prețul relativ avantajos al energiei generate pe această cale.

c) *Conversia energiei mareelor*. Spre deosebire de energia căderii de apă, energia mareelor se bazează pe mișcarea unui foarte mare volum de apă între niveluri nu mult depărtate. Actualmente, în lume, nu există decît două centrale ce exploatează energia mareelor: în Franța (La Rance, 240 MW) și în U.R.S.S. (Kislaia Guba, 2 MW). S-a estimat că puterea mareelor de pe întreg globul terestru se cifrează la $3 \cdot 10^6$ MW, dar nu este exploatabilă decît de-a lungul coastelor, ceea ce constituie doar o treime din valoarea de mai sus. Randamentul maxim de 25% și o disponibilitate limitată la cîteva estuare micșorează contribuția potențială a acestei conversii la circa 1% din producția obținută pe cale hidroelectrică convențională. Centralele care valorifică energia mareelor se realizează cu ajutorul a două bazine la niveluri diferite, separate prin ecluze. Manevrarea ecluzelor și prezența turbinelor la limitele de separare a nivelurilor apei din bazine permit generarea energiei electrice pe această cale. Deși atractivă prin natura ei „curată" derivată din independența de combustibilii fosili, această filieră nu prezintă perspective cantitative în balanța energetică mondială, din cauza limitărilor specificate.

d) *Conversia energiei valurilor*. Este cea mai puțin cercetată din alternativele neconvenționale derivate din utilizarea indirectă a energiei solare. Puterea specifică este dependentă de înălțimea H a valului și de perioada T: $P = 0{,}55\ H^2T$ kW/m². În diversele zone ale oceanelor s-au trasat curbe de variație a puterii în funcție de zilele și lunile anului obținîndu-se caracteristici cu oscilații periodice mai mult sau mai puțin regulate, avînd maximele cu un ordin de mărime mai mare decît minimele. Curbele de putere (energie) disponibilă (exprimate procentual prin raportarea energiei măsurate la energia livrată la performanța constantă) sînt similare, dar decalate spre factori de încărcare mai mici, de la un anotimp la altul (fig. 27, referitoare la India 50°N și 19°W).

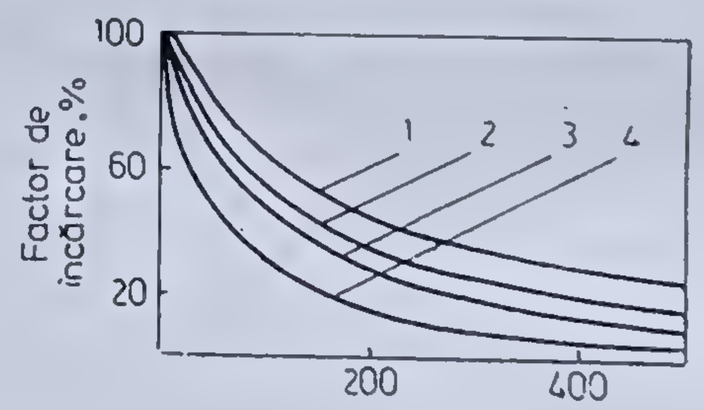
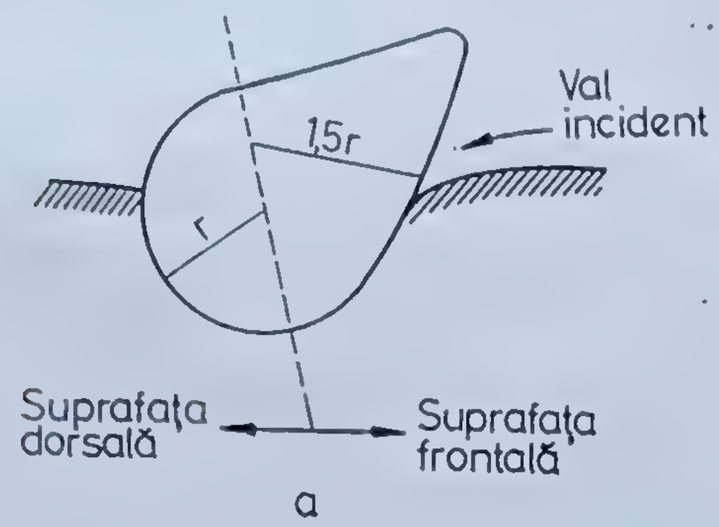


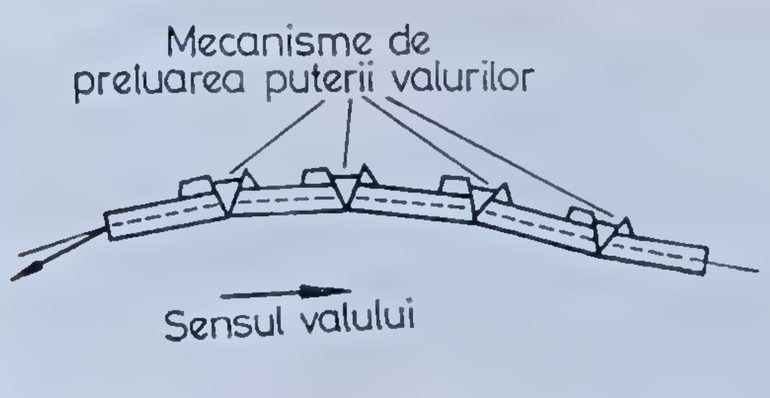
Fig. 27. Puterea incidentă a valurilor (kW/m²) (India, 1955—66; *1*: Dec.—Ian., *2*: Sept.—Nov., *3*: Mart.—Mai, *4*: Iun.—Aug.).

Puterea disponibilă de-a lungul coastei engleze expuse Oceanului Atlantic se cifrează la 120 GW și reprezintă dublul puterii generate actualmente în Anglia. În experimentările întreprinse se folosesc modele la scară mică și se apreciază că extrapolarea la scară industrială este o sarcină dificilă și costisitoare. Două variante din dispozitivele propuse și experimentate prezintă perspective, și anume: „rața lui Salter" (denumirea provine, de la profilul dispozitivului și mișcările impuse acestuia de valuri) și „bacul" (ce urmează conturul valului) conceput de Cockerel (figurile 28 a și b). „Rața lui Salter" e capabilă să convertească ~90% din energia valului, atunci cînd măsurătorile se efectuează în tane

experimental şi valuri regulate, şi numai vreo 45% atunci cînd măsurătorile se fac în apa mării cu unităţi avînd diametrul de 18 m. Plutele lui Cockerell înseriate extrag energia



a



b

Fig. 28. Valorificarea puterii valurilor.
Raţa lui Salter (*a*). Pluta lui Cockerel (*b*).

valurilor pe măsură ce avansează pe conturul valului; puterea este extrasă prin mişcarea relativă a elementelor adiacente. Dificultăţile inginereşti sînt şi aici mari, dacă se are în vedere că puterea de 10^3 MW este posibilă într-o structură avînd lungimea de vreo 40 km.

Conversia cu ajutorul colectoarelor solare. Puterea specifică brută a energiei solare pe Pămînt valorează 1 360 W/m². Scăzînd fracţiunile reflectată şi absorbită de atmosferă, se ajunge la cca 10^3 W/m², ceea ce reprezintă un maxim referitor la suprafeţele deşerte. Valoarea de mai sus este mult micşorată, ajungînd la ordinul cîtorva sute de W/m², dacă se mai iau în considerare orele de întuneric (mediera de-a lungul a 24 h) şi perioadele de nebulozitate şi de iarnă. De exemplu, o medie de 208 W/m² echivalează cu 5 kWh/zi·m². Pentru a atinge randamente maxime în conversia energiei solare, via colectoare, se cere o depărtare cît mai mare a temperaturilor sursei calde (T_c) şi reci (T_r) din expresia $r = (T_c - T_r)/T_c$. Temperatura T ce poate fi atinsă pentru o putere P a radiaţiei incidente se calculează cu relaţia $P = \sigma e T^4$, unde σ este constanta lui Stefan — Boltzmann ($5{,}67 \cdot 10^{-8}$ W/m²·K^{-4}) şi e — emisivitatea materialului absorbant; emisivitatea energetică a corpului negru este 1, iar a celui care nu emite radiaţii, nulă. Practic, negrul de cărbune are $e = 0{,}9$, iar suprafaţa aluminiului metalic lustruit are $e = 0{,}04$. Corespunzător, corpul negru absoarbe toată energia radiantă, avînd absorbtivitatea $a = 1$. Valorile tipice pentru a şi e sînt cuprinse între 0,8 şi 0,9, depinzînd de lungimea de undă. De exemplu, la un colector solar avînd $a = 0{,}8$ (80%) şi o emisivitate de 0,5 (50%), în condiţii favorabile de solarizare caracterizate prin 800 W/m², avem:

$$0{,}8 \times 800 = 5{,}67 \times 10^{-8} \times 0{,}5 \times T^4,$$

de unde $T = 388$ K sau 115°C. Lucrînd ca o maşină termică perfectă, la temperatura ordinară (293 K), randamentul colectorului este de 24,5%. Dar alegînd în mod judicios materialul colectorului (a cît mai mare şi e cît mai mic), randamentul poate fi mărit. O alternativă constă în utilizarea unor reflectoare parabolice, capabile să focalizeze razele solare, mărindu-se densitatea de putere; prin realizarea unui raport de concentrare de 10:1, în condiţiile exprimate de relaţia de mai sus, este posibilă ridicarea temperaturii de la 388 K la 690 K. Mărind raportul de concentrare la 100:1 sau chiar 1000:1, se pot atinge temperaturi de 1 225 şi respectiv 2 180 K, utile pentru topirea unor săruri; traversate de conductele unor schimbătoare de căldură, care conţin un fluid motor (apă), transformă apa în abur de înaltă presiune, capabil să acţioneze turbina unui electrogenerator. Pentru a fi eficientă în funcţionare, oglinda parabolică trebuie să urmeze soarele în mişcarea sa, ceea ce se poate realiza cu mecanisme costisitoare. O ultimă soluţie recomandată este cea a lui McMullan (1977), care recurge la doi sateliţi aflaţi în orbită staţionară deasupra Pămîntului. Satelitul colector (de 8 km²) este legat de un al doilea, care transformă energia electrică în microunde, proiectîndu-le, de pe o antenă de 2 km², spre Pămînt. Un asemenea sistem, capabil de o putere de 7 000 MW, ar necesita o suprafaţă colectoare terestră de vreo 6 ori mai mare decît suprafaţa unei termocentrale convenţionale avînd aceeaşi putere instalată. Preţul ar fi însă prohibitiv.

Colectoare solare destinate încălzirii. Încălzirea solară se bazează pe trecerea apei printr-o reţea de conducte aparţinînd unui colector. Apa astfel încălzită poate fi utilizată direct într-o reţea de încălzire centrală sau stocată. În figura 29

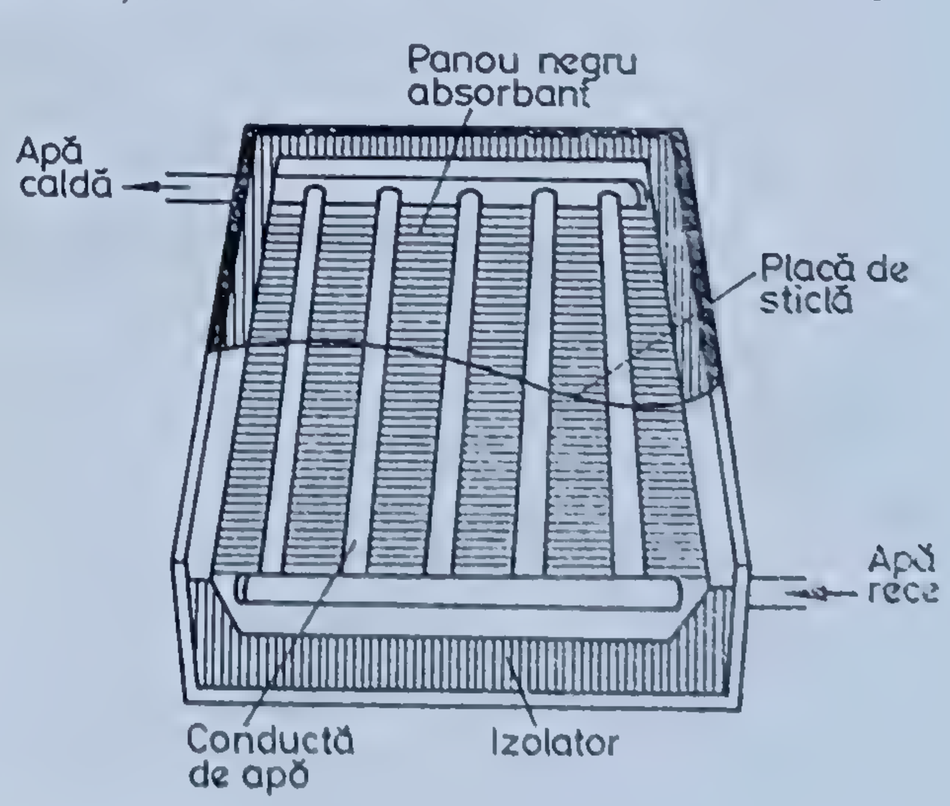


Fig. 29. Colector solar.

este schiţat un colector, iar în figura 30 sînt redate 3 scheme posibile utilizate la încălzirea domestică. O destinaţie avantajoasă o constituie încălzirea bazinelor de înot, dar se practică şi la condiţionarea aerului (aeroportul din Nisa), sau la răcire (refrigeraţie). La noi în ţară, la Alexandria, există o fabrică

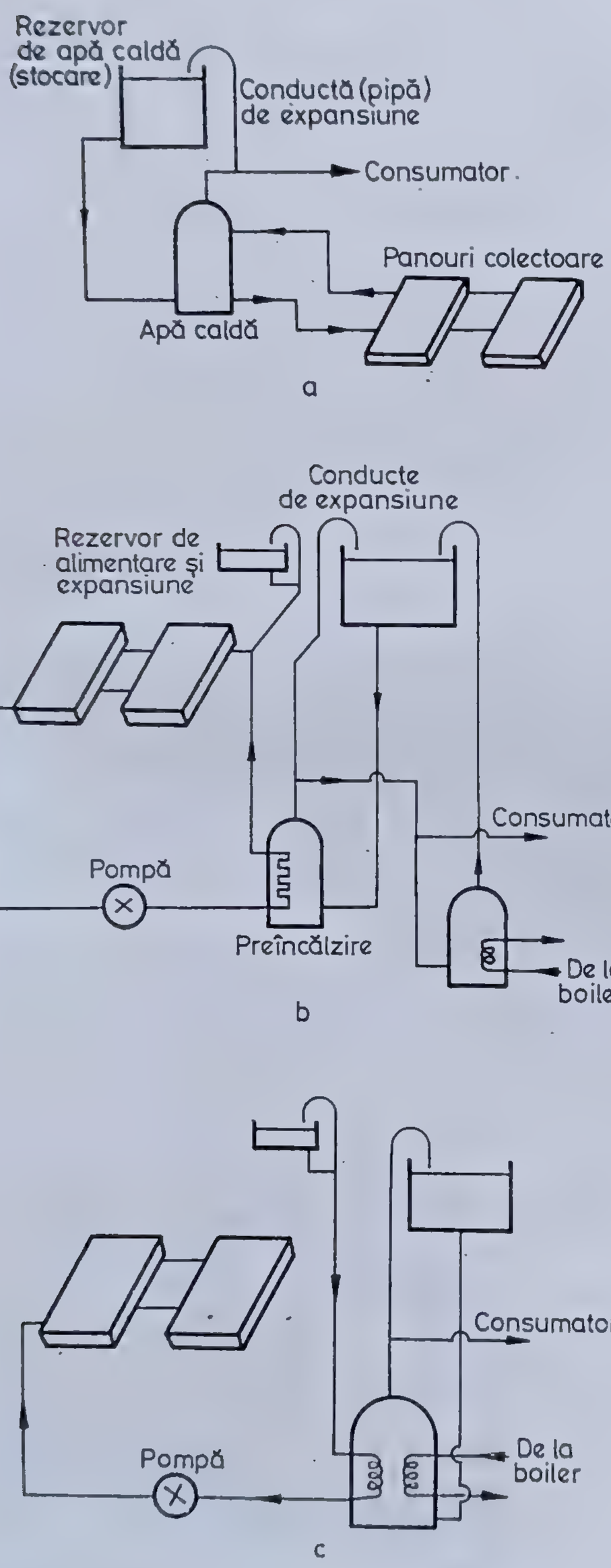


Fig. 30. Sisteme de încălzire cu panouri solare, în scop domestic: direct (*a*), indirect, cu preîncălzire (*b*) şi indirect cu dublu schimb termic (*c*).

de panouri solare, care se plasează pe acoperişurile blocurilor de locuit, pentru încălzirea apei din circuitul domestic. *Distilarea apei saline cu ajutorul energiei solare.* Distilarea solară a apei de mare a fost practicată cu sute de ani în urmă. O instalaţie avînd 4 740 m² a funcţionat 113 ani în Chile, iar în Patmos (insulă în Grecia), se inaugura în 1967 o unitate de alimentare cu apă potabilă, prin distilare solară pe o suprafaţă de 8 700 m² şi un debit de 30 m³/zi. Principiul de funcţionare este simplu, iar instalaţiile, ieftine, sînt ingenioase; apa de mare (sau în general salină) este alimentată într-o tavă orizontală, care este acoperită cu plăci de sticlă ce realizează o structură asemănătoare cu acoperişul unei case (fig. 31). Razele soarelui pătrund prin sticlă şi încălzesc apa (şi nu sticla — efect de seră), care se evaporă şi condensează pe suprafaţa interioară a plăcilor de sticlă, prelingîndu-se pe aceasta şi colectîndu-se într-un jgheab situat la baza acoperişului de sticlă.

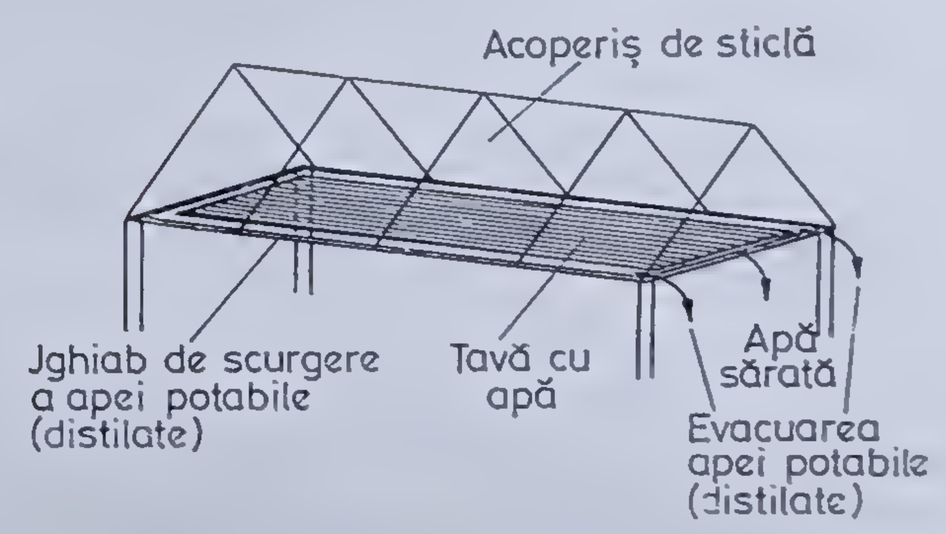
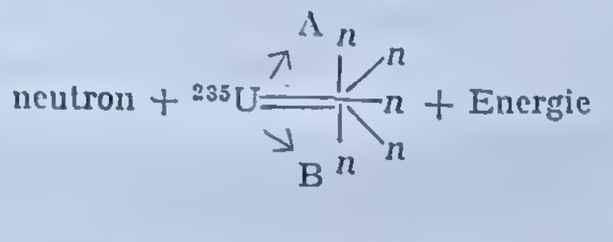


Fig. 31. Schema unei instalaţii de distilare solară a apei de mare.

Conversia energiei geotermice. Energia din adîncurile Pămîntului, avînd origine radioactivă, este practic imposibil de evaluat, deşi există unele date cantitative recente despre puterea disponibilă ($3 \cdot 10^7$ MW, Twidell, 1978). Din păcate, fluxul de 0,063 W/m² ·s este mult prea mic pentru a prezenta interes în exploatare, iar scara geotermică (8—15 K/km) ar impune foraje la adîncimi ce depăşesc mult limita atinsă azi (~ 12 km), pentru a extrage energia termică din adîncuri. Există însă zone, situate în proximitatea vulcanilor, a gheizerelor sau a izvoarelor termale, unde atingerea unor temperaturi foarte ridicate este posibilă prin pătrunderea la doar cîteva sute de metri în scoarţa terestră. Ele se situează la limitele celor 6 platforme (plăci) care acoperă magma din centrul Pămîntului. Ne sînt familiare zonele din Arhipelagul insulelor japoneze şi de-a lungul coastei occidentale a Americii. La noi, energia geotermică se exploatează în judeţul Bihor. Există patru variante de exploatare a energiei geotermice: prin abur uscat, abur umed, apă fierbinte şi injectarea de apă de la suprafaţă spre rocile fierbinţi din adîncuri. Cea mai comună şi simplă o reprezintă utilizarea apei fierbinţi, în reţeaua de încălzire centrală (scopuri domestice, sere etc.); Reykjavik este încălzit în proporţie de 60% pe această cale. Cea dintîi centrală care funcţionează pe varianta abur uscat a fost inaugurată în 1904 şi are astăzi o capacitate de 370 MW,

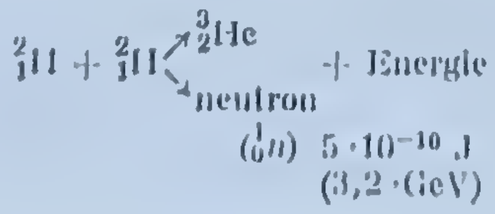
cu perspectiva dezvoltării cu încă 15%, iar cea mai mare centrală (Geysers — California) avea în 1972 302 MW şi se prevede dezvoltarea la 1180 MW. Din păcate, aburul geotermic este disponibil la presiuni mici (0,75—11,3 MN/m²), ceea ce cauzează randamente mici ale conversiei. Presiunea redusă şi temperatura scăzută pot provoca unele probleme din cauza picăturilor de apă ce apar în turbine. Zăcămintele cu abur umed sînt mai răspîndite şi se pot utiliza în turbinele cu abur umed pentru a genera energie electrică. Dezavantajul aburului umed se elimină prin utilizarea unor schimbătoare de căldură, în care circulă un fluid motor foarte volatil (freon). Pe acest principiu se bazează funcţionarea centralei din Kamciatka, care în 1969 avea puterea instalată de 31 MW. În Cornwall (Anglia) există o zonă granitică (rocă fierbinte) situată aproape de suprafaţa Pămîntului. Prin foraj şi apoi prin pomparea apei spre adîncuri, unde se ating temperaturi de 470—570 K, se obţin aburi care se pot utiliza într-o centrală electrică. Deşi costul unei astfel de centrale este mare, faptul că energia ce se consumă este gratuită (cost de întreţinere mic) constituie o compensaţie ce face filiera avantajoasă.

Conversia energiei nucleare. Avînd în vedere scara de energie mult superioară energiei chimice, energia nucleară (via fisiune) este capabilă de performanţe deosebite, în comparaţie cu conversia realizată în centralele convenţionale; faptul că 1 kg de uraniu-235 poate genera aceeaşi cantitate de electricitate cu 2 500 t de cărbune este elocvent în acest sens. Energia nucleară se poate valorifica pe două căi: fisiune şi fuziune. Bazate pe cea dintîi alternativă, s-au construit centrale (nuclear-electrice) care funcţionează încă din 1942 (E. Fermi) — de aproape 3 decenii; cea de-a doua alternativă este în stadiu avansat de cercetare. Fisiunea constă în fragmentarea unor izotopi radioactivi grei, în urma reacţiei cu neutroni. Paralel, se degajă un număr oarecare de neutroni şi energie:



A:	$^{94}_{37}Rb$	neutroni (n)	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$ J (200 MeV)
B:	$^{140}_{50}Cs$		

Neutronii rezultaţi în reacţia de fisiune se pot îndepărta, fără a interacţiona cu alte nuclee de izotopi grei sau se pot ciocni cu aceştia, producînd o reacţie în lanţ. Controlul reacţiei în lanţ şi preluarea energiei termice degajate constituie caracteristici ale utilizării paşnice, în reactoarele nuclear-electrice; în acestea, neutronii suplimentari sînt absorbiţi, în aşa fel încît numai unul să fie consumat în reacţia de fisiune următoare. Menţinerea reacţiei de fisiune necesită realizarea unei mase minime de nucleu fisionabil, numită masă critică. Dacă din reacţia de fisiune rezultă mai mulţi neutroni şi controlul lor nu reuşeşte, se produce reacţia explozivă cu efect distructiv. Reacţia de fuziune constituie reversul celei de fisiune şi constă în contopirea unor nuclee mai uşoare într-unul mai greu, cu degajare paralelă de neutroni şi foarte mare cantitate de energie:



Fuziunea nucleelor de deuteriu (eventual şi cu alte nuclee) poate avea loc şi la alţi produşi de reacţie, cum ar fi:

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{1}H + ^{1}_{1}H + 4\ \text{GeV}$$

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17{,}6\ \text{GeV}$$

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{2}He \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{1}H + 18{,}3\ \text{GeV}$$

Reacţiile de fuziune menţionate se desfăşoară la temperaturi extrem de ridicate, stau la baza energiei stelare şi nu pot avea loc în nici un material constructiv. De aceea, ele se pot desfăşura numai în cîmpuri magnetice foarte puternice şi soluţia comercializabilă nu se întrevede mai degrabă de următoarele două decenii. Cea mai promiţătoare pare să fie reacţia de fuziune dintre deuteriu şi tritiu (reacţia a 2-a); prezenţa celui dintîi, în apa de mare, în concentraţia de 34 ppm, corespunde unei rezerve de $3 \cdot 10^{13}$ tone, iar tritiul se va putea prepara, pornind de la litiu, într-un reactor, prin bombardament neutronic. Estimări recente situează rezerva de izotop litiu-6 la vreo $7 \cdot 10^{5}$ t, iar energia disponibilă obţinută prin fuzionarea celor două nuclee la 10^{35} J, ceea ce reprezintă de 10^{13} energia oferită de zăcămintele de combustibil fosil din scoarţa terestră. Rezerva de izotop uraniu-235 fisionabil (0,7% din uraniul natural) se va epuiza în următoarele 3 decenii, deci într-un interval comparabil cu petrolul. Dar majoritatea uraniului existent în natură (^{238}U) se poate utiliza în reacţia nucleară

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{239}_{92}U \rightarrow ^{239}_{93}Np + \beta^{-}$$
$$\downarrow$$
$$^{239}_{94}Pu + \beta^{-}.$$

Izotopul 239 al plutoniului este capabil de fisionare dacă este bombardat cu neutroni şi reacţia stă la baza funcţionării reactorilor reproducători. Se produce, pe această cale, un combustibil nuclear care creşte rezerva de uraniu natural de 140 ori, cifră echivalentă cu înzecitul rezervei de cărbune. Reacţia $^{232}Th \rightarrow ^{233}U$ oferă o altă cale pentru generarea unui izotop fisionabil (^{233}U), pornind de la ^{232}Th, existent în scoarţa Pămîntului într-o cantitate cel puţin egală cu a uraniului. Reactorul reproducător, care constituie din punctul de vedere al producţiei de energie o realizare superioară, nu este lipsit nici de dezavantaje: toxicitatea plutoniului, o conductanţă termică scăzută, care face dificilă preluarea căldurii şi, nu în ultimul rînd, calitatea de materie primă a plutoniului în bombele nucleare. Reacţiile nucleare constituie o sursă termică preluată de un agent de răcire adecvat, care o transmite unui flux motor utilizat pentru acţionarea unei turbine pentru producţia de energie electrică (centrală nuclear-electrică, CNE). Reactoarele nucleare (RN) se clasifică după mai multe criterii, şi anume: RN cu neutroni termici (lenţi) şi rapizi (după tipul de neutroni implicaţi în reacţia de fisiune); omogene şi heterogene (după modul de dispunere a componenţilor în zona activă); reactoare pentru cercetare, încercări de materiale, energetice şi pentru propulsie (după destinaţie). Există şi alte criterii de clasificare, care iau în considerare moderatorul de neutroni, agentul de răcire, puterea reactorului ş.a. Avînd în vedere natura proceselor nucleare, centrala reprezintă o construcţie complexă, prevăzută cu o serie de sisteme de securitate. La rîndul său, reactorul nuclear conţine componente, cum sînt combustibilul, moderatorul, materialul de răcire, barele de control, materialele de protecţie. Dacă

reactorul funcționează cu uraniu natural (ce conține doar 0,7% ^{235}U) costul de întreținere este scăzut, dar reactorul este voluminos. Reactorul este mai puțin voluminos dacă funcționează cu uraniu îmbogățit (^{235}U concentrat la 1—2%) sau cu uraniu înalt îmbogățit (^{235}U concentrat la 90%). Izotopul ^{238}U rămas poate fi convertit în plutoniu-239 într-o reacție nucleară reproducătoare iar ^{233}U se poate prepara pornind de la toriu. Pentru a favoriza fisiunea, energia neutronilor generați într-o fisiune anterioară trebuie micșorată (moderată) de la ~ 2 MeV la 0,025—1 eV. Procesul de moderare are loc prin ciocniri elastice repetate ale neutronilor (rapizi) cu nucleele atomilor din materialele moderatoare. Moderatori tipici sînt apa, apa grea, carbonul și beriliul. Pentru preluarea căldurii degajate de reacția nucleară în zona activă a reactorului se utilizează agenți de răcire, care trebuie să posede călduri specifice mari, o bună conductivitate termică, să fie ușor de circulat (prin pompare) ș.a. Agenții de răcire își pot menține starea fizică, înmagazinînd căldura pe seama creșterii energiei interne sau pot să-și modifice starea fizică, înmagazinînd energia termică sub formă de căldură latentă. Se poate recurge la gaze sau lichide fiecare avînd avantaje și dezavantaje; se utilizează apa (cea mai avantajoasă), apa grea, sodiul lichid, aerul și dioxidul de carbon. Barele de control au rolul de-a menține viteza reacției de fisiune la o valoare dată și, în acest scop, se recurge la cadmiu sau bor. Barele sînt introduse în zona activă a reactorului și poziția lor se poate regla automat sau manual. Controlul reactorului se poate efectua și pe alte căi cum ar fi variația unor caracteristici ale moderatorului, variația geometriei sau a cantității de combustibil ș.a. Materialele de protecție absorb radiațiile radioactive emanate în timpul reacției nucleare; utilizînd apă, oțel, plumb sau straturi groase de beton, radiația este împiedicată să ajungă în zona exterioară a reactorului. Tabelul 17 cuprinde o clasificare a reactoarelor nucleare după așa-numita filieră aleasă (agent de răcire, moderator).

Reactoarele cu apă ușoară (LWR) sînt mult răspîndite în S.U.A., în ambele variante (BWR și PWR). În reactorul cu apă care fierbe (BWR) combustibilul este UO_2 îmbogățit cu ^{235}U pînă la 2,5—3,2%. Agentul de răcire (apa ușoară) fierbe în reactor, iar aburii generați la 6,9 MN/m² și 560 K sînt canalizați spre turbină (fig. 32).

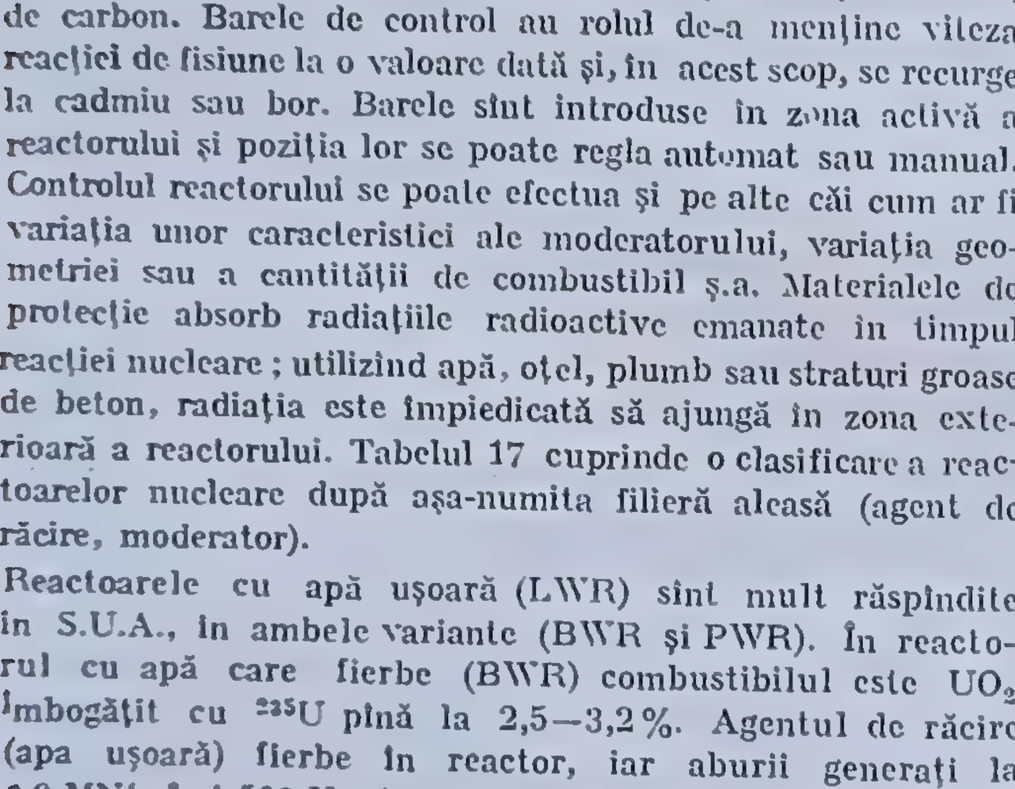


Fig. 32. Reactor cu apă care fierbe (BWR).

În varianta PWR (fig. 33) temperatura este de 600 K și presiunea de 15,5 MN/m² și căldura din acest circuit este transmisă apei dintr-un al doilea circuit, care se

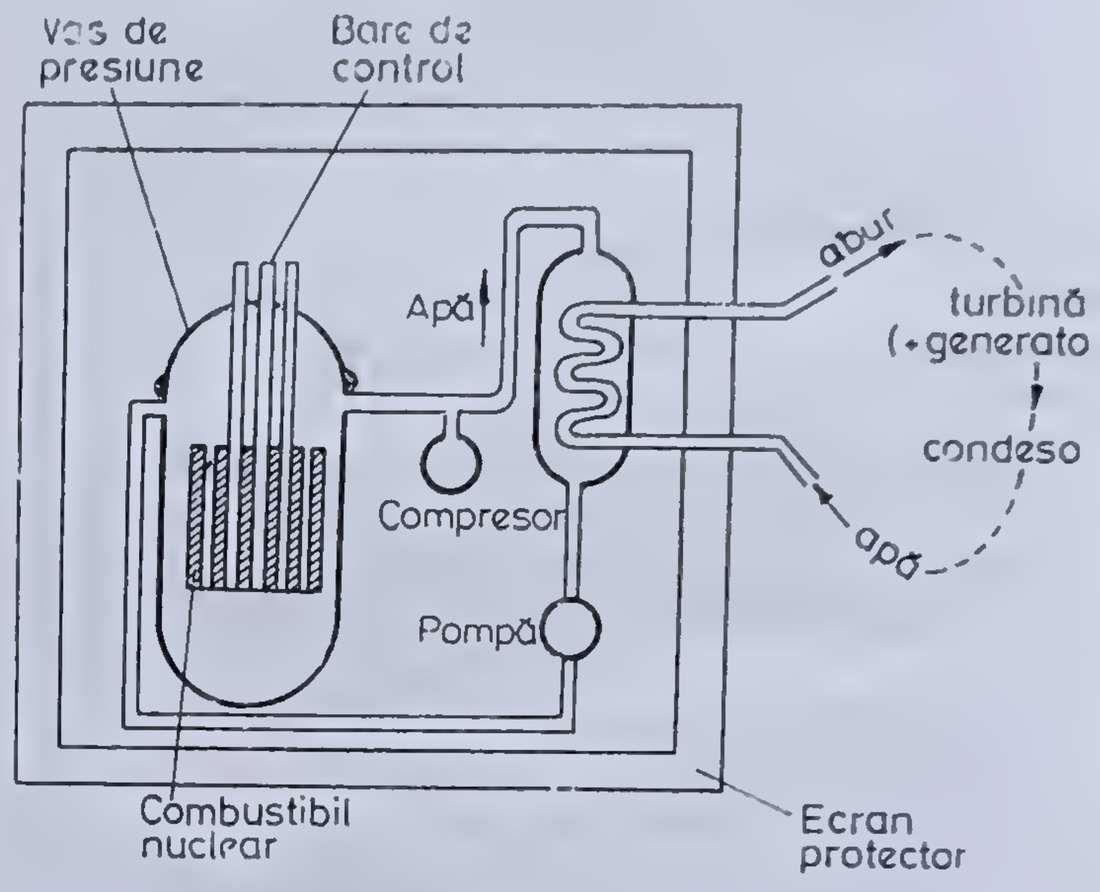


Fig. 33. Reactor cu apă sub presiune (PWR).

transformă în abur utilizat pentru generarea energiei electrice (turbină). Alternativa PWR este mai bună din punctul de vedere al securității exploatării, deoarece evită dezavantajul alternativei BWR unde, aburul radioactiv intrînd direct în turbină, se pot produce scăpări, urmate de contaminarea radioactivă. La reactoarele de tip PWR rezistența vasului de presiune depinde de calitatea sudurii plăcilor grele de oțel din care este alcătuit. De importanță și mai mare este continuitatea alimentării cu apă; deoarece apa servește atît ca moderator cît și ca agent de răcire, orice întrerupere se poate solda cu o creștere bruscă a temperaturii, care poate distruge vasul de presiune, rezultînd o contaminare radioactivă masivă a spațiului din afara reactorului. Reactorul răcit cu gaz (GCR) de tip Magnox a fost cel dintîi reactor comercializat în Anglia și își datorează numele oxidului de magneziu din care se confecționează containerul combustibilului, care este uraniul natural. Agentul de răcire este CO_2 gazos, iar moderatorul este grafitul. Într-o variantă mai recentă este cunoscut sub indicativul AGR. Răcirea cu gaz determină un volum mai mare al reactorului. Reactoarele fierbinți răcite cu gaz (HTGR) din S.U.A. funcționează cu un amestec de ^{232}Th (95%) și ^{235}U (5%). Gazul de răcire (heliul) pătrunde în reactor la 670 K și îl părăsește la 7 050 K și 4,8 MN/m². Aburul dirijat spre turbine are 810 K și presiunea de 17,2 MN/m². În S.U.A. există trei tipuri de reactoare nucleare reproducătoare: răcite cu metal topit (LMFBR), răcite cu gaz (GCFBR) și cu sare topită (MSBR). Cele dintîi funcționează cu uraniu-238, pe care-l transformă în plutoniu-239, iar cel de-al treilea transformă ^{232}Th în ^{233}U. Reactorul răcit cu metal topit (fig.34) funcționează cu un amestec de UO_2 (80%) și PuO_2 (20%) conținut

Tabelul 17

Clasificarea reactoarelor nucleare după filiere

Filiera	Indicative	Variante	Indicative
1. Reactor cu apă uşoară	LWR *(Light Water reactor)*	a) Reactor cu apă sub presiune	PWR *(Pressurized Water Reactor)*
		b) Reactor cu apă care fierbe	BWR *(Boiling Water Reactor)*
2. Reactor cu apă grea	HWR *(Heavy Water Reactor)*	c) Reactor cu apă grea sub presiune	PHWR *(Pressurized Heavy Water Reactor)*
		Cel mai răspindit	CANDU *(Canadian Deuterium Uranium)*
		b) Reactor cu apă grea care fierbe	BHWR *(Boiling Heavy Water Reactor)*
3. Reactor răcit cu gaz şi moderat cu grafit		a) Reactor răcit cu gaz	GCR (Magnox) *(Gas Cooled Reactor)*
		b) Reactor răcit cu gaz îmbunătăţit	AGR *(Advanced Gas Cooled Reactor)*
		c) Reactor răcit cu gaz de temperatură înaltă	UHTGER *(Ultra High Temperature Gas Reactor)*
		d) Reactor de temperaturi foarte înalte	HTGR *(High Temperature Gas Cooled Reactor*
4. Reactor reproducător cu neutroni termici	TBR *(Thermal Breeder Reactor)*	a) Reactor reproducător cu apă uşoară	LWBR *(Light Water Breeder Reactor)*
		b) Reactor Candu cu amestec îmbogăţit de Th	CANDU-Th
5. Reactor reproducător cu neutroni rapizi	FBR *(Fast Breeder Reactor)*	a) Reactor reproducător cu neutroni rapizi răcit cu metale lichide	LMFBR *(Liquid Metal Fast Breeder Reactor)*
		b) Reactor reproducător cu neutroni rapizi răcit cu gaz	GCFBR *(Gas Cooled Fast Breeder Reactor)*
		c) Reactor reproducător răcit cu săruri topite	MSBR *(Molten Salt Breeder Reactor)*
6. Alte tipuri		a) Reactor moderat cu lichide organice	OMR *(Organic Moderated Reactor*
		b) Reactor cu combustibil dispersat, dizolvat în metal topit	LMFR *(Liquid Metal Fuel Reactor)*
		c) Reactor cu utilizări speciale: generator termoelectric de mică putere, cu aplicaţii spaţiale	SNAP *(System for Nuclear Auxiliary Power)*
		d) Reactor utilizat pentru propulsia vehiculelor spaţiale	NERVA *(Nuclear Engine for Rocket Vehicle Application)*

în tuburi de oțel: un prim circuit de răcire se realizează cu Na topit, la 890 K, iar circuitul secundar, care străpunge carcasa reactorului, încălzește apa, generînd abur pentru

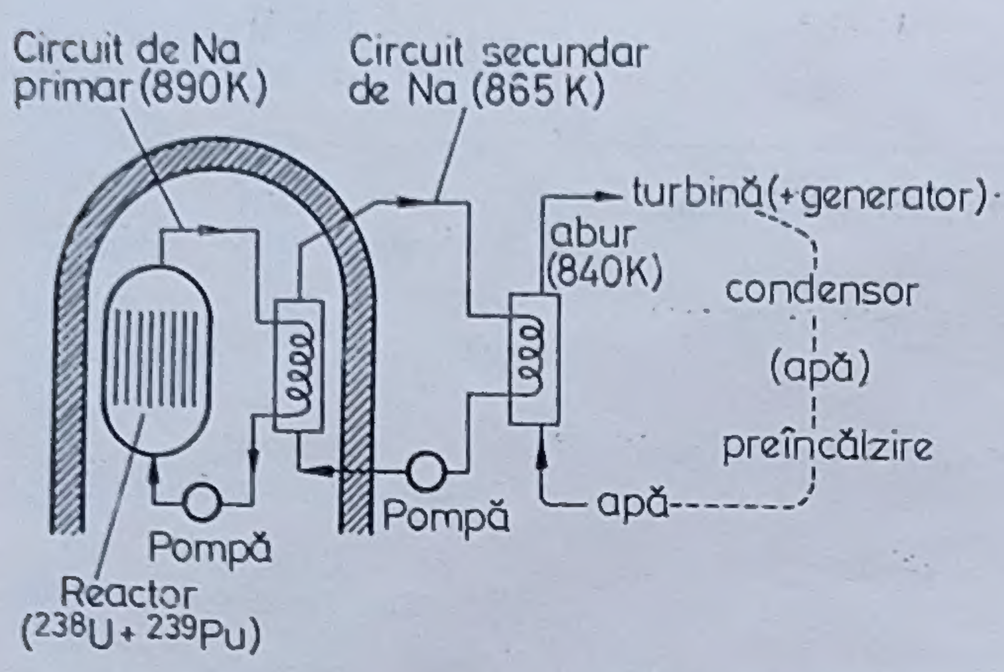


Fig. 34. Reactor reproducător răcit cu sodiu topit (LMFBR).

turbină. Cel de-al doilea circuit de sodiu e impus de radioactivitatea mare preluată de sodiul din cel dintîi circuit. În figura 35 este reprezentată grafic dependența eficienței de utilizare a combustibilului nuclear în funcție de filiera adoptată. Industria nucleară trebuie să funcționeze în condiții de securitate respectînd norme foarte severe. Totuși problema deșeurilor radioactive nu este de neglijat, în special în perspectiva răspîndirii CNE. Deosebită atenție trebuie acordată izotopilor Sr-90 și Co-137, avînd timpuri de înjumătățire de aproape 30 de ani (reducerea la 10^{-6} din activitatea inițială necesită cîteva sute de ani) și în special a toriului, uraniului și plutoniului, care au timpi de înjumătățire de pînă la $2{,}5 \cdot 10^4$ ani!

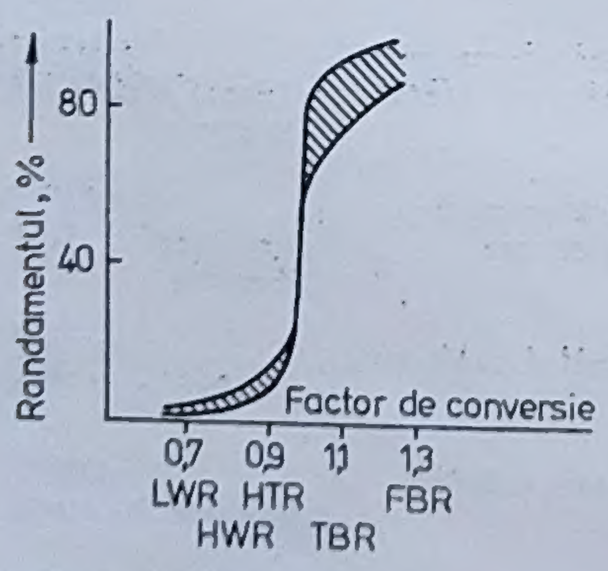


Fig. 35. Dependența randamentului de utilizare a combustibilului nuclear de filiera reactorului nuclear.

Bibl.: Kettani, M. A., *Direct Energy Conversion*, Addison, Wesley, London, 1970; Macarovici, C. D., și Schmidt, G., *Nicolae Teclu*, Ed. Științifică, București, 1971; Rădulet, R., Georgescu, A., Antoniu, I. S., Marinescu, M., Dimo, P., și Nițu, V., *Perspective de dezvoltare a energiei*, Ed. Tehnică, București, 1975; Oniciu, L. și colab., *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977; Oniciu, L., *Chimie fizică. Electrochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977, sect. 9; Harker, J. H., și Backhurst, J. R., *Fuel and Energy*, Academic Pres, London—New-York—Toronto—Sydney—San Francisco, 1981; Oniciu, L. și Marian, I., *Conversia fotoelectrochimică*, Memoriile Secțiilor Științifice ale Acad. R.S.R., Seria IV, tom IV, 1981 (1), p. 225; Oniciu, L. și Constantinescu Elena, *Electrochimie și Coroziune*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982, sect. 5; Ursu, I., *Fizica și tehnologia materialelor nucleare*, Ed. Academiei R.S. România, București, 1982.

CONVERSIE INTERNĂ, interacțiunea dintre nucleu și electroni dintr-un atom, prin care nucleul transmite direct, fără radiație, excesul său de energie unuia dintre electronii păturilor interioare ale atomului. Are loc, în acest fel, tranziția de la starea excitată a nucleului la cea fundamentală, prin **c. i.**, independentă de procesul de emisie de cuante γ cu care **c. i.** poate fi concurentă. Ca urmare a acestui transfer de energie, de la nucleu la electroni, are loc emisia unor grupuri monocinetice de *electroni de conversie* caracterizați printr-un spectru β discret, în care energiile liniilor acestui spectru devin egale cu energia tranzițiilor nucleare permise, minus energia de legătură (ionizare) a electronilor de pe pătura electronică, din care fac parte și pe care are loc procesul de conversie. Această energie de ionizare fiind cunoscută prin măsurarea spectrometrică a energiilor liniilor spectrului β discret permite determinarea indirectă a energiei fotonilor ce sînt emiși în aceeași tranziție nucleară, în proces paralel de radiație și astfel se pot cunoaște nivelurile energetice ale nucleului emițător. De exemplu, considerăm spectrul β discret al radionuclidului ^{214}Pb, ce conține aproximativ 30 linii de energii cuprinse între 36,74 și 394 keV. Spectrul de raze γ ale acestui radionuclid este format din 12 linii de energii cuprinse între 52,9 și 471 keV. Presupunem, în continuare, că energia tranziției nucleare corespunzătoare fotonului de energie 52,9 este transferată unui electron de pe nivelul L_I al nuclidului $_{82}Pb$ care are energia de ionizare de 16,34 keV. Conform enunțului de mai sus, energia electronului de **c. i.** de pe nivelul L_I va avea o energie egală cu $52{,}9 - 16{,}34 = 36{,}56$ keV, valoare care concordă cu cea determinată experimental de 36,74 keV. Procesul de **c. i.**, precum și electronii de **c. i.** nu reprezintă un efect fotoelectric, adică **c. i.** nu constă din emisia din nucleu a unui foton, urmată de absorbția acestuia de către un electron de pe un strat electronic și care, drept urmare a surplusului de energie astfel dobîndit, ar fi expulzat în afara atomului, ci reprezintă o interacțiune prin care energia de excitație a nucleului se transmite direct electronului respectiv printr-un mecanism similar unei ciocniri de speța a doua. Efectul fotoelectric se caracterizează prin emisia și absorbția reală a unui foton, pe cînd **c. i.**, doar în mod convențional, pentru interpretarea mecanismului intim al acestei tranziții, este descrisă ca fiind un proces în care nucleul emite o cuantă γ „*virtuală*", pe care electronul o absoarbe, de asemenea,

virtual. Probabilitatea **c. i.** la $^{214}_{82}Pb$ este cu două ordine de mărime mai mare decît probabilitatea efectului fotoelectric extern. În cazul cînd energia de tranziție nucleară este mai mare de 1,022 MeV, **c. i.** are loc cu generarea unei perechi de e^- și e^+ (electron + pozitron). Dat fiind că procesul de **c. i.** este independent și concurent celui de emisie de cuante γ, suma probabilităților lor este probabilitatea totală a tranziției nucleare de la starea excitată la starea fundamentală. Raportul dintre probabilitatea de **c. i.** λ_0 și cea de emisie de cuante γ, λ_γ, reprezintă *coeficientul de* c. i.

CONVERTIZARE, procedeu prin care se înlătură unele impurități din masa metalică aflată în stare de fuziune, pe baza unor reacții exoterme de oxidare. Se realizează în cuptoare basculante sau rotative în care se trimite un curent de aer sau oxigen. Insuflarea de gaz oxidant se conduce direct în masa metalului topit sau numai la suprafață. **C.** este larg utilizată în metalurgia oțelului, a cuprului și a plumbului. Pentru transformarea fontei în oțel, reducerea conținutului de carbon, mangan, siliciu, fosfor și sulf în procentele admisibile se realizează prin oxidarea și evacuarea lor sub formă de gaze (CO, CO_2) sau de silicați ($MnSiO_3$, $CaSiO_3$, ...) ce alcătuiesc *zgura*.

C. *fontelor*. Cele mai frecvente procedee de **c.** utilizate în metalurgia oțelului sînt : procedeul acid Bessemer, procedeul bazic Thomas și procedeul cu jet de oxigen.

Procedeul acid Bessemer, aplicat fontelor nefosforoase cu un conținut de siliciu de minimum 2—3 %, utilizează convertizoare în formă de pară (fig. 1), construite din oțel pentru cazane și căptușite cu materiale refractare silicioase (cărămidă dinas). Prin partea superioară, numită gît, se face turnarea fontei, evacuarea produselor gazoase rezultate și scurgerea oțelului convertizat, prin răsturnare. La încărcare cu fontă lichidă, convertizorul se așază în poziție orizontală. Se începe suflarea aerului la presiune de 2—4 atm prin duzele montate la partea inferioară a convertizorului și, treptat, acesta se aduce în poziție verticală. Procesul de oxidare a carbonului, siliciului și manganului se face prin intermediul oxidului feros care se formează în prima etapă :

$$Fe + 1/2\ O_2 = FeO$$

$$C + FeO = CO + Fe$$

$$Si + 2\ FeO = SiO_2 + 2\ Fe$$

$$Mn + FeO = MnO + Fe$$

Căldura degajată în timpul acestor reacții este folosită la efectuarea întregului proces, fără alt consum de combustibil. În principal, efectul termic al procesului depinde de conținutul în siliciu și mangan, deoarece la arderea unui procent de siliciu din fontă se degajă o cantitate de căldură care ridică temperatura în toată masa fontei cu 200°C. Arderea unei cantități identice de mangan sau de carbon degajă o cantitate de căldură de trei ori, respectiv de zece ori mai mică. În felul acesta, fonta turnată în convertizor la 1250...1300°C trece în oțel, cu ridicarea temperaturii la 1600°C. Oxizii de siliciu și mangan, împreună cu mici cantități de fier, formează

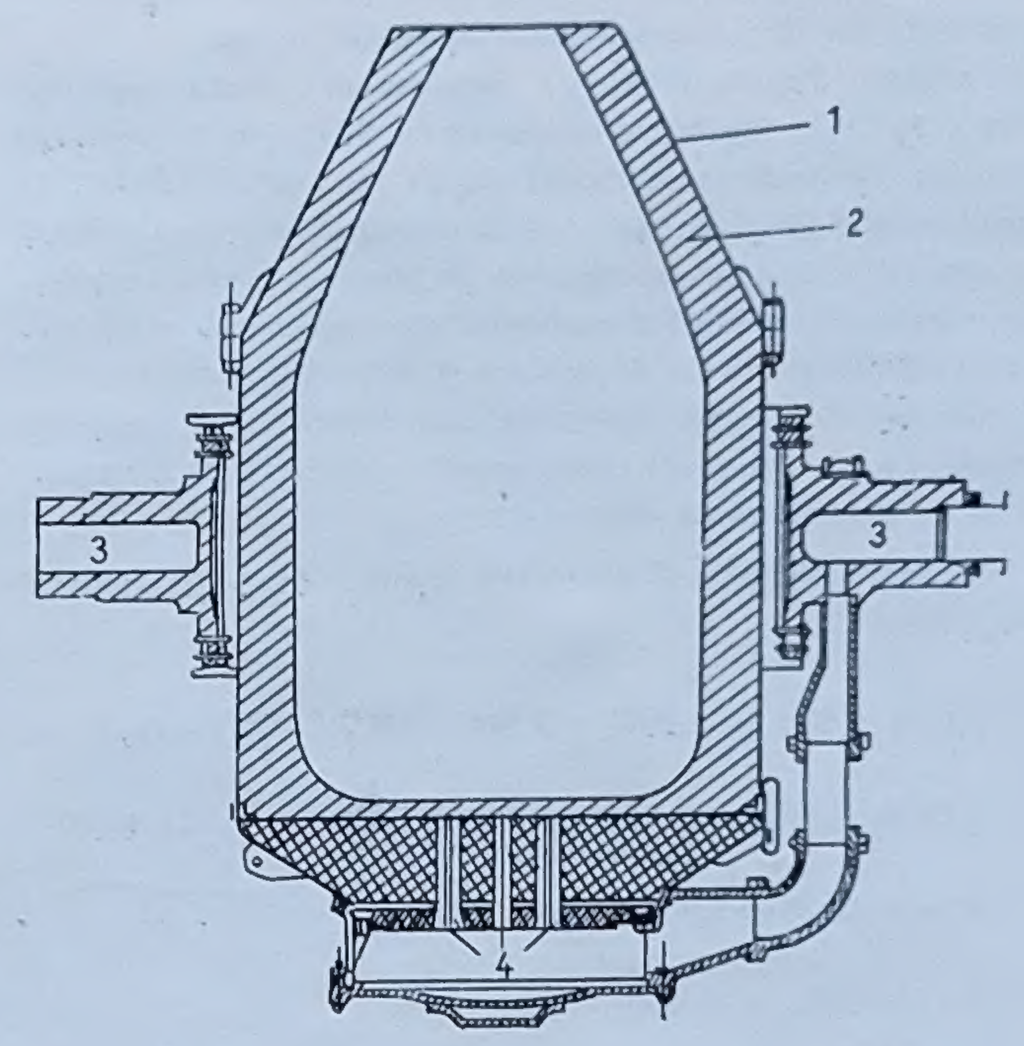


Fig. 1. Secțiune prin convertizorul Bessemer : *1* — vas în formă de pară ; *2* — căptușală refractară ; *3* — axă prin care se suflă aer ; *4* — cutie cu duze de aer.

zguri care se ridică la suprafața oțelului. **C.** durează în total numai 15—20 min, după care convertizorul este adus în poziție orizontală, iar suflarea aerului este oprită. Deoarece oțelul conține o cantitate destul de însemnată de oxid feros, pentru îndepărtarea acestuia se adaugă în oțelul topit feroaliaje (ferosiliciu, feromangan, ferotitan) sau aluminiu, care dezoxidează oțelul. Procedeul prezintă unele dezavantaje : consum mărit de cocs, în furnal, pentru obținerea fontelor cu 2—3 % Si, iar oțelul lichid conține o cantitate mare de oxid feros, fapt care necesită un consum mare de feroaliaje. *Procedeul bazic Thomas* se aplică, în special, la prelucrarea fontelor cu conținut de cca 2 % P. Convertizorul este căptușit cu magnezit sau dolomit. La prelucrarea fontelor fosforoase, în timpul suflării aerului, se adaugă oxid de calciu (12—15 % din greutatea fontei), care reacționează cu oxizii fosforului formați prin oxidarea fosforului din fontă și trec în zgură. Zgurile reprezintă 25 % din greutatea fontei. Deoarece ele conțin minim 14—16 % P_2O_5, în care fosforul este legat într-o formă asimilabilă de plante, se folosesc ca îngrășăminte. Căldura necesară procesului este furnizată în principal de oxidarea fosforului, știut fiind că, prin arderea unui procent de fosfor, temperatura masei metalului se ridică cu 150°C. *Procedeul* **c.** *cu jet de oxigen*, cel mai modern, introduce oxigenul la viteze supersonice și la o presiune de 10—15 atm,

în prezență de calcar, fluorură de calciu și bauxită. Fontele bogate în fosfor se afinează rapid pe baza reacțiilor :

$$2\,P + 5\,FeO + 3\,CaO = Ca_3(PO_4)_2 + 5\,Fe$$

Introdus în practică în anul 1952, procedeul asigură, în prezent, cca 70 % din producția mondială de oțel.

C. matelor. Pentru obținerea cuprului pur, mata cuproasă, $Cu_2S \cdot FeS$ (v. *Cupru*), se amestecă cu SiO_2 și se prelucrează într-un convertizor orizontal (fig.2), la 1000...1200°C, în care se suflă aer peste masa topită, deasupra căreia se formează o zgură de silicați. C. matelor este un proces de topire oxidantă, în care ordinea oxidării sulfurilor din topitura de mată este dependentă de viteza de oxidare și de concentrația FeS și a sulfurilor de metale neferoase din topitură. În condițiile reale, Cu_2S nu se poate oxida practic înaintea FeS, iar procesele se desfășoară în două stadii :

— oxidarea FeS și obținerea matei albe Cu_2S conform reacțiilor :

$$2\,FeS + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,FeO + 2\,SO_2\,;\ \Delta H = -\,223{,}8\ kcal$$

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,Cu_2O + 2\,SO_2\,;\ \Delta H = -\,183{,}6\ kcal$$

$$FeS + Cu_2O \rightleftharpoons Cu_2S + FeO\,;\ \Delta H = -\,40{,}140\ kcal$$

$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$$

— oxidarea parțială a Cu_2S cu oxidarea totală a FeS.

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,Cu_2O + 2\,SO_2\,;\ \Delta H = -\,183{,}60\ kcal$$

$$2\,Cu_2O + Cu_2S \rightleftharpoons 6\,Cu + SO_2\,;\ \Delta H = -\,277{,}72\ kcal$$

La afinarea plumbului prin oxidare pirometalurgică, pentru îndepărtarea staniului, arseniului și stibiului, se insuflă aer în bară de plumb topit.

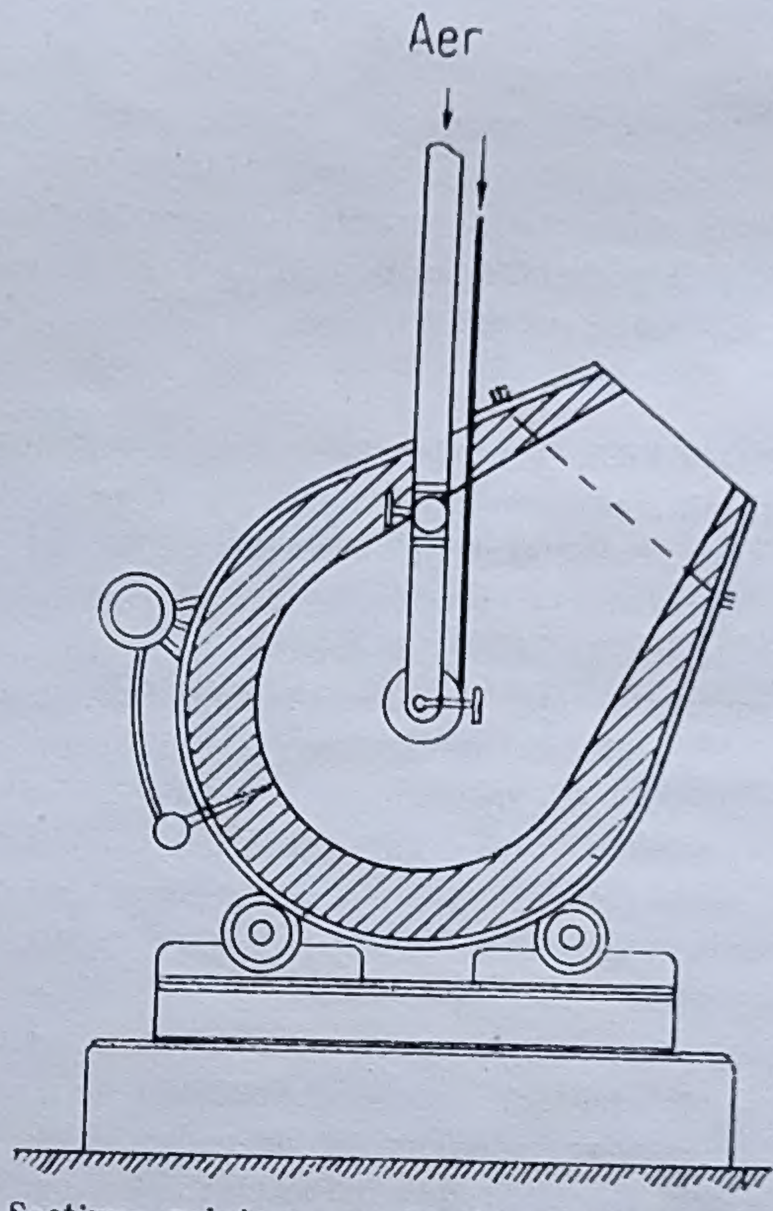


Fig. 2. Secțiune printr-un convertizor utilizat la oxidarea matelor de cupru.

Bibl.: Gâdea, Suzana, *Manualul inginerului metalurg*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1978 ; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

Loi 124